

源资信息科技(上海)有限公司

半导体材料 案例合集

Semiconductor
Materials



目录

半导体材料之传感器	1
半导体材料之探测器	34
半导体材料之电气器件	46
半导体材料之发光器件	87
半导体材料之光伏器件	148
其它类型之磁性半导体	162
其它类型之二维材料	187



MedeA 在半导体材料之传感器中的应用

单斜和正交型 $(B_xGa_{1-x})_2O_3$ 合金研究

关键词: Ga_2O_3 , $(B_xGa_{1-x})_2O_3$, 合金, MedeA VASP, DFT

1. 案例背景

氧化镓 (Ga_2O_3) 近年来引起了人们极大兴趣, 氧化镓能用于电力电子、太阳盲紫外探测器和传感器中, 是最具前途的宽带隙半导体材料之一。 Ga_2O_3 材料具有较大带隙 (4.8eV)、大临界电场 (8 MV/cm)、高电子迁移率等特性, 使其有超越 Si、SiC 和 GaN 材料的能力。鉴于 Ga_2O_3 和 B_2O_3 三元合金的发展及 Ga_2O_3 在半导体领域潜在应用, 研究 $(B_xGa_{1-x})_2O_3$ 三元合金的性能是非常必要的。本案例中, 作者采用第一性原理密度泛函理论(DFT)方法研究了 $(B_xGa_{1-x})_2O_3$ 三元合金中, B 含量对结构和电子性能的影响。

2. 建模与性质计算

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **InfoMaticA** 搜索了单斜 Ga_2O_4 (空间群 C2/m)、正交 B_2O_3 (空间群 CmC21); 通过 **Supercell Builders** 功能创建单斜和正交 BGaO 超胞结构, 采用 **Substitution Search** 创建了不同 B 含量的 BGaO 合金。随后作者使用 **MedeA-VASP** 模块基于 DFT 理论对各结构进行优化, 泛函选取 GGA-PBEsol, 截断能选取 520 eV, K 点采用 k-spacing 为 0.25/Å; 最后分析 $(B_xGa_{1-x})_2O_3$ 电子性质。

3. 结果分析

3.1 几何结构

作者利用 **MedeA** 软件中 **InfoMaticA** 搜索了单斜 Ga_2O_4 (空间群 C2/m)、正交 B_2O_3 (空间群 CmC21) (见图 1); 通过 **SuperCell** 功能创建单斜和正交



BGaO 超胞结构。超胞由 20-atom 单斜 Ga_2O_3 (图 1 左侧) 和 20-atom 正交 B_2O_3 (图 1 右侧) 组成。单斜 Ga_2O_3 超胞中 Ga 原子被 B 原子取代, 可形成 12.5%-B BGaO 合金, 同样, 用 Ga 原子取代, 可构建 B 浓度高达 100%的 BGaO 三元合金。

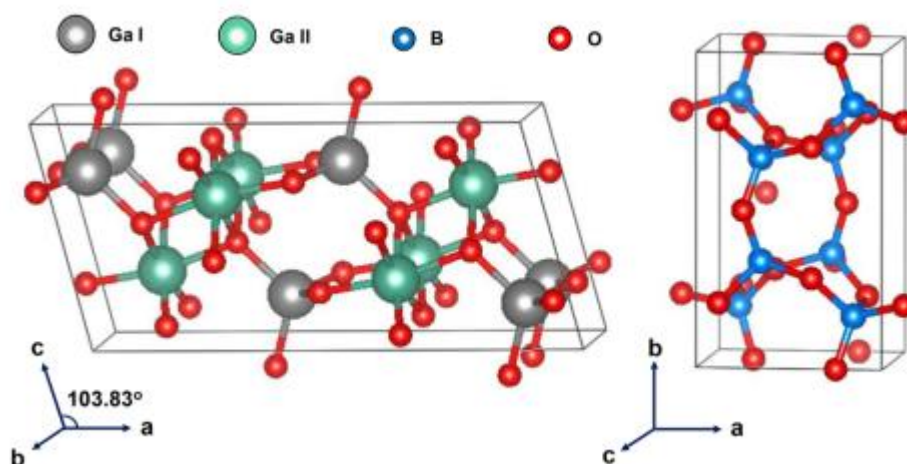


图 1 20-atom 超胞结构构成 (左侧) 单斜 Ga_2O_3 ; (右侧) 正交 B_2O_3

BGaO 三元合金平衡体积及晶格常数 a, b, c (正交参数用 a', b', c' 等表示) 见表 1。随着 B 在单斜 Ga_2O_3 中掺入, 体系晶格参数和体积不断减小 (除去 Ga 完全被 B 取代)。当 B 含量达到 100%时, 晶体体积急剧增加, 超过初始单斜 Ga_2O_3 体积, 与 B 含量高于 87.5%时 BGaO 晶格常数变化一致。相反, BGaO 合金在正交结构中, 晶格参数随着 Ga 含量增加而增加。

表 1 单斜及正交 BGaO 平衡体积和晶格参数

B-content	Volume V (V') / $\text{\AA}^3$	Lattice a (a') / $\text{\AA}$	Lattice b (b') / $\text{\AA}$	Lattice c (c') / $\text{\AA}$	Beta angle β (β') / $^\circ$
0.0%	211.60 (285.91)	12.272 (5.668)	3.052 (9.955)	5.819 (5.066)	103.828 (90.000)
12.5%	201.42 (261.01)	11.455 (5.495)	3.110 (9.672)	5.850 (4.912)	104.893 (90.130)
25.0%	209.49 (242.22)	10.457 (5.342)	3.292 (9.503)	6.982 (4.771)	121.124 (90.000)
37.5%	203.50 (223.58)	10.579 (5.276)	3.269 (9.128)	7.068 (4.643)	123.403 (90.701)
50.0%	196.55 (208.46)	10.378 (5.203)	3.326 (8.879)	7.113 (4.512)	126.306 (90.000)
62.5%	191.48 (190.14)	10.064 (4.993)	2.712 (8.647)	7.241 (4.405)	104.364 (90.000)
75.0%	180.43 (175.37)	9.756 (4.827)	2.622 (8.450)	7.146 (4.299)	99.267 (90.000)
87.5%	150.44 (161.16)	9.556 (4.722)	2.552 (8.084)	7.086 (4.222)	119.502 (90.217)
100%	223.87 (150.21)	14.570 (4.629)	2.403 (7.842)	6.401 (4.138)	87.388 (90.000)

3.2 能带分析

为了进一步了解 BGaO 合金电子性质, 作者采用 **MedeA-VASP** 计算了



BGaO 合金能带结构, 见图 2。图 2a 中单斜 B_2O_3 作为其它材料参考, 在单斜 B_2O_3 和 Ga_2O_3 之间存在 type-II 型能带排列, 价带偏移量为 0.552 eV, 导带偏移量为 2.576 eV。在正交 B_2O_3 和 Ga_2O_3 之间存在 type-I 型能带排列, B_2O_3 和 Ga_2O_3 之间价带偏移量仅为 0.344 eV, 而导带偏移量为 5.757 eV。较大的导带偏移量为正交 BGaO 作为电子阻挡层提供了机会。从图 2b 中可知, 正交 BGaOs VBM 比较平坦, 而 CBM 随着 B 含量增加而成线性上升。另一方面, 当 B 含量达到 87.5% 时, 单斜 BGaO 的 VBM 和 CBM 显著升高, 导致氧化物直接存在较大的导带和价带偏移。

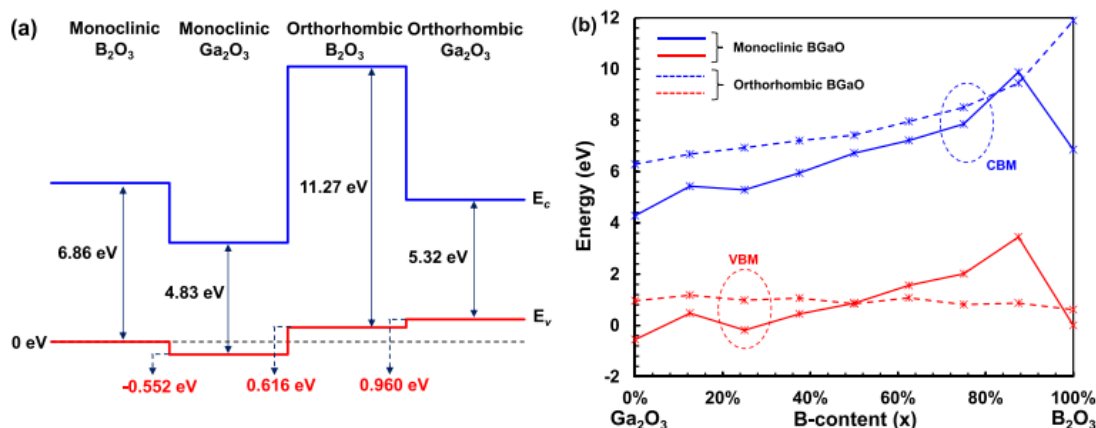


图 2 (a)能带校正图单斜和正交 B_2O_3 、 Ga_2O_3 ; (b) BGaO 合金 CBM 和 VBM

4. 总结

作者利用 **MedeA-VASP** 基于 DFT 理论计算研究了不同组分单斜和正交 BGaO 三元合金, 分析 BGaO 合金平衡体积、晶格参数、能带结构等性质。在 Ga_2O_3 中加入 B 会导致晶格常数降低, 表明 Ga_2O_3 可能形成拉伸应变; 电子结构分析表明, BGaO 合金具有间隙带隙特性。本案例的研究具有重要的科学意义, 为日后实现 BGaO 合金在电子器件中应用打下了坚实的基础。

**参考文献：（对应标准案例-59）**

Xiaoli Liu, Cono Sammarco, Guosong Zeng et al. Investigations of monoclinic-and orthorhombic based $(B_xGa_{1-x})_2O_3$ alloys. Appl. Phys. Lett. 117, 012104 (2020)

使用 MedeA 模块：

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA VASP



MedeA 在半导体材料之传感器中的应用

具有显著稳定性和内在压电性的磷同素异形体

关键词： PNT，电子结构，声子，压电性质，MedeA VASP，MedeA Phonon

1. 案例背景

二维 (2D) 材料的压电实验使得纳米级压电成为近年来非常热门的研究领域。大量的 2D 材料都是潜在的压电材料，其压电系数可与传统 3D 压电材料相比。最近，从理论上预测了非中心对称的一维磷纳米管，有望成为压电材料。本案例作者在理论上将超薄亚稳态磷纳米管进行平面堆叠，研究了一类磷的二维范德华晶体。计算发现三个结构是动力学稳定的同素异形体，具有非中心对称堆叠方式，即为良好的压电材料。表明其在纳米尺寸传感器，压电技术和便携式电子纳米设备中的能量收集方面具有潜在的应用前景。

2. 建模与性质计算

作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 搜索磷的晶体结构。构建一维 UMPNT，并通过平移和旋转得到二维磷的范德华同素异形体 PNT (θ , τ)。 θ 和 τ 分别为旋转角度和平移矢量，如图 2 所示。利用 MedeA-VASP 基于密度泛函理论对所有磷同素异形体的结构进行充分优化，使每个原子上的残余力小于 0.001 eV/Å。结构优化时考虑体系范德华相互作用，选取范德华泛函 (optB86b-vdW)。通过 MedeA-Phonon 模块研究了三种同素异形体的振动性质，并利用 MedeA-VASP 计算出的力来确定其动力学稳定性。

3. 结果分析

3.1 几何结构及稳定性



UMPNT 的晶体结构由五边形磷组成, 如图 1 所示, 比大多数先前提出的 2D 磷同素异形体更稳定。UMPNT 半径仅为 1.6Å, 是迄今为止最小的磷纳米管。基能带结构表明 UMPNT 是间接带隙半导体。鉴于其带隙可通过应变有效地进行调制, 因而是一维半导体应用的良好候选者。作者利用 **MedeA-VASP** 模块优化了这 21 种磷同素异形体的晶体结构。进一步证实, 最稳定的三个结构是 PNT(0, 0.5), PNT (30, 0.5) 和 PNT (180, 0.25)。

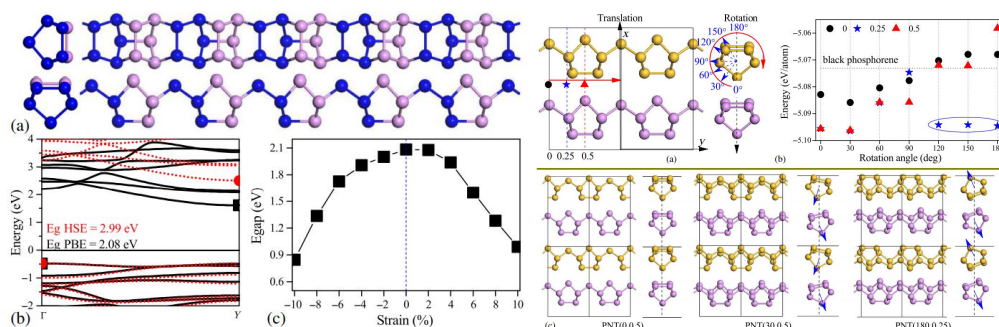


图 1 (左) UMPNT 从不同方向的晶体示意图; 电子能带结构; 带隙与应变的关系。(右) 组装一维 UMPNT 的平移和自转示意图; 2D 范德华磷同素异形体的平均能量; 三种最稳定的晶体视图: PNT (0, 0.5), PNT (30, 0.5) 和 PNT (180, 0.25)。

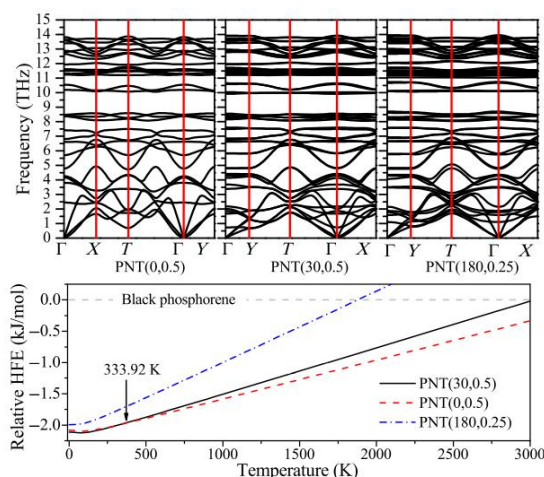


图 2 PNT (0, 0.5), PNT (30, 0.5) 和 PNT (180, 0.25) 的声子能带结构。相对亥姆霍兹自由能 (HFE)。

作者利用 **MedeA-Phonon** 计算了声子振动谱和亥姆霍兹自由能, 如图 2 所示。整个布里渊区, 声子色散曲线没有发现任何虚频, 表明同素异形体 PNT (0, 0.5), PNT (30, 0.5) 和 PNT (180, 0.25) 是动力学稳定的。在 0–1700 K 的温度范围内, 其在能量上总是比 α -P 更有利。



3.2 性质分析

作者通过 **MedeA-VASP** 模块研究了三种同素异形体的电子能带结构, 如图 3 所示, PNT (0, 0.5), PNT (30, 0.5) 和 PNT (180, 0.25) 为间接带隙半导体, 带隙分别为 1.430、1.522 和 1.574 的 eV。计算沿纳米管方向 (Γ -Y) 的电子 (空穴) 有效质量分别为 $0.33m_0$ ($0.999m_0$), $0.44m_0$ ($0.95m_0$) 和 $0.54m_0$ ($1.71m_0$)。此外, 通过应变来调整管间距离, 可有效地调节二维磷同素异形体的电子性质。穿过整个纳米管的压缩 (拉伸) 应变会减小 (增加) 管间距离, 并相应地减小 (增加) 体系的带隙。

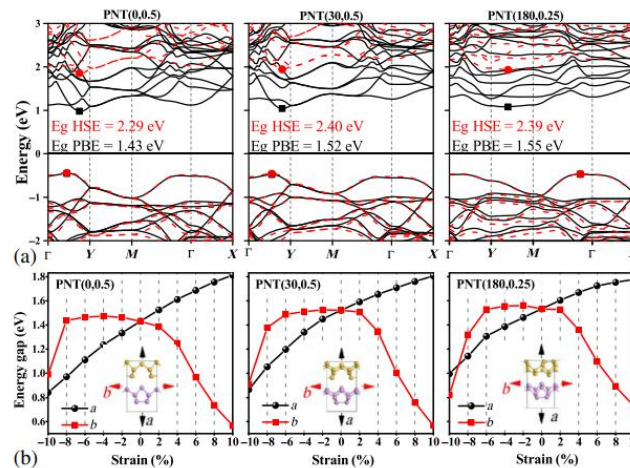


图 3 (a) 电子能带结构; (b) 应力对其带隙的相应调节作用。

接下来, 作者还研究了 PNT 的压电性质, 计算出 PNT (0, 0.5) 和 PNT (30, 0.5) 的压电系数 e_{11}^{2D} , e_{12}^{2D} , d_{11}^{2D} , d_{12}^{2D} 以及弹性刚度系数 C_{11}^{2D} , C_{22}^{2D} 和 C_{12}^{2D} 。与 h-BN 和 MoS₂ 相比, PNT 的弹性常数 C_{ij}^{2D} 很小而压电系数大, 表明在 x 方向的压电效应更为明显。

System	C_{11}^{2D}	C_{12}^{2D}	C_{22}^{2D}	e_{11}^{2D}	e_{12}^{2D}	d_{11}^{2D}	d_{12}^{2D}
SnSe [5]	19.88	18.57	44.49	34.9	10.8	250.57	-80.31
h-BN [12]	291	62	...	1.38	...	0.60	...
MoS ₂ [12]	130	32	...	3.64	...	3.73	...
SnSe	21.54	17.92	42.56	44.05	11.28	280.82	-91.73
SnSe vdW	29.38	24.08	46.89	59.78	17.23	299.47	-117.05
PNT(0,0.5)	12.78	10.54	106.70	-1.07	-1.01	-8.26	-0.13
PNT(30,0.5)	13.80	9.90	105.21	-1.04	-0.70	-7.57	0.05
PNT(180,0.25)	14.17	7.48	102.73	...	...	...	...

表 1 PNT (0, 0.5) 和 PNT (30, 0.5) 以及其他二维材料的弹性系数、压电系数。



作者最后通过结构对称性，表面电荷分布，偶极子及平均静电势可以进一步理解 PNT (0, 0.5) 和 PNT (30, 0.5) 中的固有压电性。

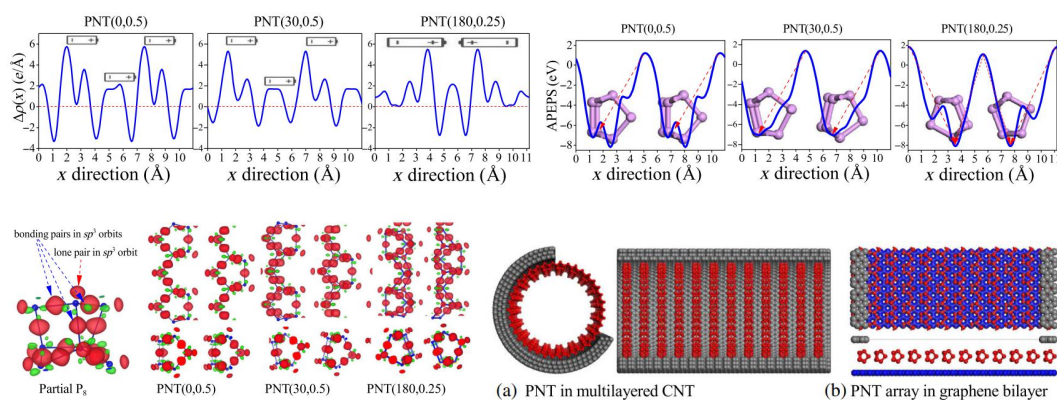


图 4 三种 PNT 平均分布电荷密度，平均静电势，电荷密度重排和 PNT 及其阵列的合成。

4. 总结

作者利用 **MedeA-VASP** 和 **MedeA-Phonon** 模块预测了一类磷的二维范德华晶体。由于强烈的纳米管间范德华相互作用，这类 2D 磷同素异形体具有动力学稳定性，显示出更高的合成可能性。另外计算发现应变能够显著调制其带隙。其中 PNT (0, 0.5) 和 PNT (30, 0.5) 同素异形体具有比 h-BN 和 MoS₂ 更高的压电性。因此，PNT (0, 0.5) 和 PNT (30, 0.5) 在纳米尺寸传感器，压电和便携式电子纳米设备中的能量收集方面具有广阔的应用前景。

参考文献：（对应标准案例-67）

Zhenqing Li, et al., Phys. Rev. Applied 9, 044032 (2018)

使用 MedeA 模块：

- MedeA-InfoMaticA
- MedeA-VASP
- MedeA-Phonon



MedeA 在半导体材料之传感器中的应用

本征室温铁磁 VSSe 谷极化与磁各向异性的外场调节

关键词：2H-VSSe、谷极化、磁各向异性、应变、电场

1. 案例背景

近年来，实验成功合成了 Janus 过渡金属二卤化物（TMDs）单层，同时具有平面内和平面外的不对称性，产生自发的面外偶极子以及较大的压电效应，引起了人们极大的兴趣。实验研究表明，Janus 相是调节 TMDs 理化性质的有效途径，预测和寻找一种二维 Janus 磁性材料就变得非常有意义。Janus 相 VSSe 单层具有稳定的铁磁有序性和垂直平面的偶极子，使它们成为传感器和原子级自旋电子器件的理想材料，并且这种压电磁性材料的特性可以容易通过外加应变或磁场来调节。另外，与传统 TMDs 材料相比，Janus 2H-VSSe 单层保留了谷的特性，由于自发磁化会使时间反演对称性遭到破坏并产生一个相反的贝里曲率，从而导致谷退化，非常适合用于谷分离、谷过滤等谷电子学器件。本案例中，作者研究了 Janus 2H-VSSe 的磁性性质以及电子态密度，并分析了压缩应变和拉伸应变下居里温度 T_c 的变化和电场作用下谷极化的改变。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 Janus 2H-VSe₂ 结构，随后用 **Supercell Builder** 创建 2×2 的超胞，然后用 S 原子取代 2H-VSe₂ 的上层 Se 原子，构成六角晶格的 Janus 2H-VSSe 超胞，如图 1a-b 所示。为避免相邻层之间的相互作用，2H-VSSe 单层模型引入 15 Å 厚度的真空层。然后采用 **MedeA-VASP 模块**，选用基于广义梯度近似（GGA）的 Perdew-Burke-Ernzerhof



(PBE) 交换相关泛函, 进行结构优化和单点能计算, 并考虑了自旋极化。计算时设置的平面波截断能为 500 eV, 在结构优化和电子结构计算时 k 点分别设置为 $12 \times 12 \times 1$ 和 $15 \times 15 \times 1$ 。能量和力的收敛标准分别为 1×10^{-5} eV 和 0.01 eV/Å。为避免相邻层之间的相互作用, 2H-VSSe 单层模型引入 15 Å 厚度的真空层。同时, 采用长程范德华修正 (DFT-D3 法) 对结构参数和总能量进行优化。在电子结构计算中, 考虑了自旋轨道耦合 (SOC)。为了考虑 V 3d 电子的强相关效应, 采用 GGA+U 形式修正, 库仑和交换参数 U 和 J 分别选择为 2 和 0.84 eV。

3. 结果与讨论

3.1 单层 Janus 2H-VSSe 磁性性质和电子态密度分析

作者采用 **MedeA-VASP 模块** 计算 Janus 2H-VSe₂ 的磁性性质, 得到 V、S 和 Se 原子的磁矩分别为 1.001、-0.039、-0.091 μ_B 。铁磁和反铁磁基态的 Janus 2H-VSSe 单层磁序如 **图 1c-d** 所示。Janus 2H-VSSe 单层中铁磁稳定能 $\Delta E < 0$, 因而具有稳定的铁磁基态。为了证明 Janus 2H-VSSe 单层的室温铁磁性, 用海森堡模型和平均场近似估计其居里温度 T_c 值约为 512 K。Janus 2H-VSSe 单层磁晶各向异性性能 (MAE) 为 0.49 meV, 表明 V 原子的自旋方向位于平面内。Janus 2H-VSSe 单层具有镜像不对称, 可以产生垂直于 2H-VSSe 平面的净偶极矩。S 侧的势能比 Se 侧的势能小, 而功函数大 ($V_s < V_{se}$, $\phi_2 > \phi_1$), 这与 S 原子更大的电负性相对应 (**图 e**)。S 原子从 V 原子得到的电子比 Se 原子多, 这与 WSSe 单层的结果相似 (**图 1f**)。Janus 2H-VSSe 单层的 K 和 K' 能谷由位于平面内的 V d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道组成, 而 Γ 点由平面外 V d_{z^2} 轨道组成 (**图 1g**)。通过 SOC 效应和 V 原子间强磁交换相互作用的结合来诱导了 94.8 meV 的大谷极化 (**图 1j**)。

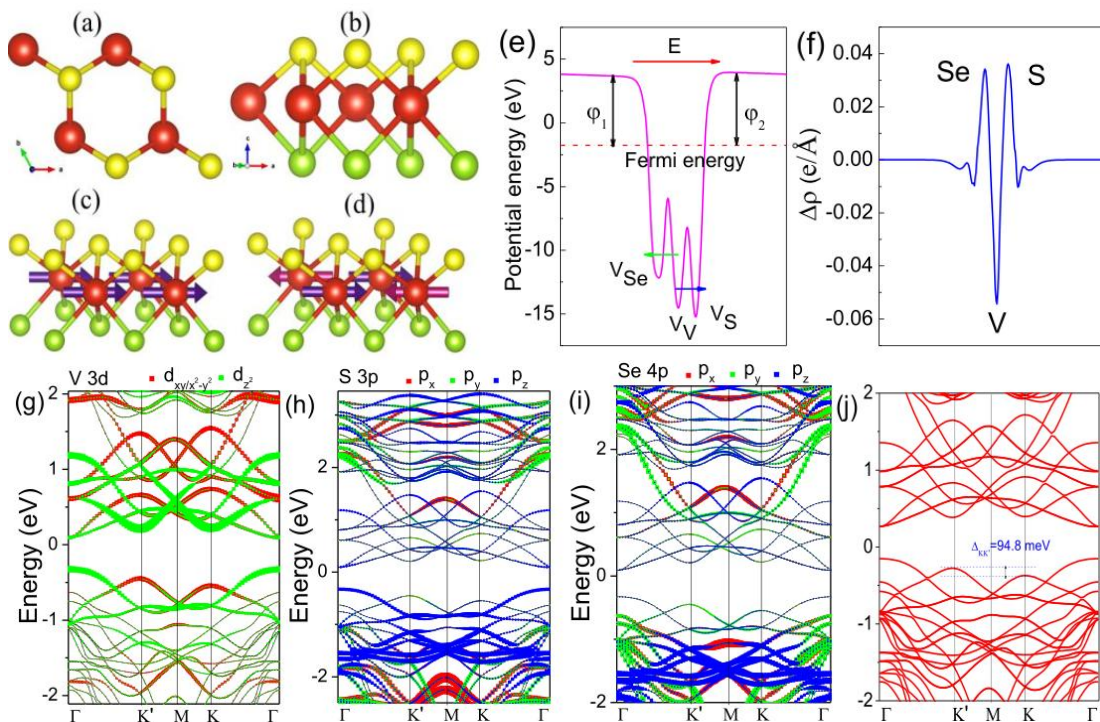


图 1. Janus 2H-VSSe 单层的(a)俯视图和(b)侧视图。红色、黄色、绿色的球分别表示 V、S、Se 原子。(c)铁磁态和(d)反铁磁态的磁矩排列。(e) Janus 2H-VSSe 单层的平均电子势和(f)沿 z 轴的平均差分电荷。(g)-(i)SOC 下的 Janus 2H-VSSe 单层中 V、S、Se 原子的投影能带结构。(j)SOC 下的 Janus 2H-VSSe 单层的能带结构。费米能级设为零。

3.2 单层 Janus 2H-VSSe 对应变的响应

在不同的压缩应变和拉伸应变下, Janus 2H-VSSe 单层具有稳定的铁磁基态。 T_c 在应变从-6% 到 8%范围单调增加, 在 8%应变下达到最大值 630 K (图 2a)。

在-6%~8%应变范围内, V 原子的磁矩随应变的增大而增大, S、Se 原子的磁矩随应变的增大而反向增大 (图 2b), V 原子和 S/Se 原子之间的电荷密度重叠逐渐减少 (图 2c), 但 S 和 Se 原子之间的静电势差降低到 2.887 eV, 这与偶极矩的减小一致 (图 2d)。显然, V 原子和 S/Se 原子的磁矩呈现反铁磁排列, 这意味着 S/Se 原子充当了最近邻 V 原子之间磁耦合的桥梁。

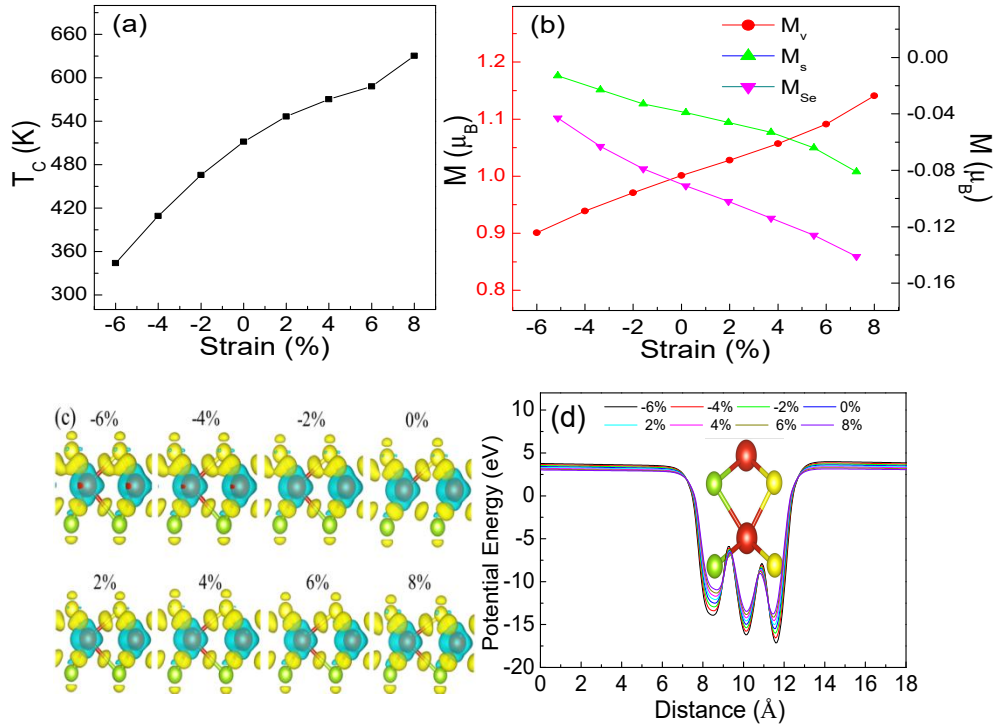
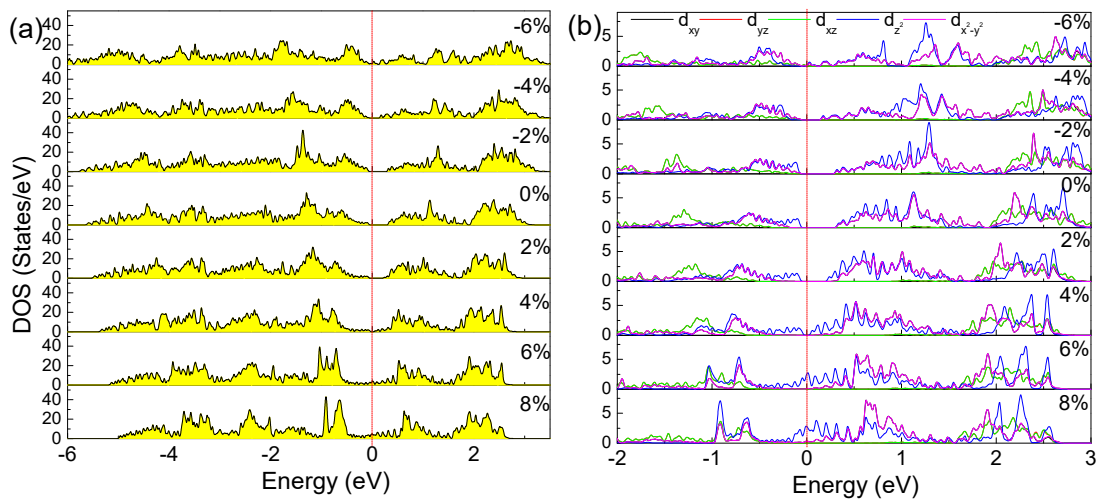


图 2. (a) $2 \times 2 \times 1$ Janus 2H-VSSe 单层的居里温度 T_c 随应变的变化。(b) 铁磁基态 Janus 2H-VSSe 单层 V、S 和 Se 原子的平均磁矩随应变的变化。(c) 不同应变下 $2 \times 2 \times 1$ Janus 2H-VSSe 单层的电荷密度差 (CDD)。(d) 不同应变下 Janus 2H-VSSe 单层垂直方向的平均电子势能。等值面值设为 $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 。黄色 (蓝色) 区域表示净电荷积累 (损耗)

不同应变下 V、S 和 Se 原子的 TDOS 和 PDOS 表明 V- d_z^2 轨道和 Se- p_z 轨道的重叠随应变从 -6% 到 8% 而逐渐增加, 这与 T_c 和 V/S/Se 原子磁矩的变化一致 (图 3a-d)。随着应变从 -6% 增加到 0%, MAE 逐渐增加到最大值 0.49 meV, 然后随着应变从 0% 增加到 8% 而进一步降低到 0.247 meV。



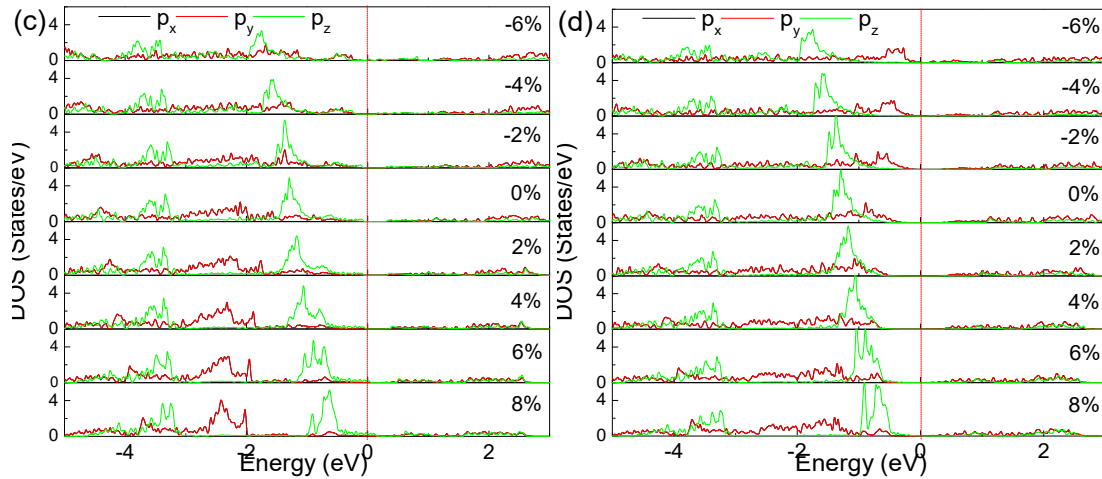


图 3. (a)考虑 SOC 的同应变下 $2 \times 2 \times 1$ Janus 2H-VSSe 单层的 TDOS 以及 (b) V 原子、(c) S 原子和 (d) Se 原子的 PDOS。

在-6%~0%的压缩应变下，谷极化逐渐增大到最大值 94.8 meV，拉伸应变在 2%~8%之间谷极化进一步减小。K 和 K'谷附近（绿色矩形部分）的能带结构在不同应变下有明显变化，在应变范围为-6%到 8% 时，被占据的 $d_{xy}/d_{x^2-y^2}$ 轨道逐渐往低能方向移动。不同应变下导带最小值和价带最大值都位于同一 Γ 点，表明不同的应变对半导体直接带隙特性没有影响，但对带隙有明显的作用（图 4a）。带隙在应变为-2%时单调增加到最大值 0.417 eV，并随着应变的增加逐渐减小，甚至在 6%和 8%变成半金属特性（图 4c），这可以认为轨道的重叠和能级的偏移影响了带隙和谷极化。

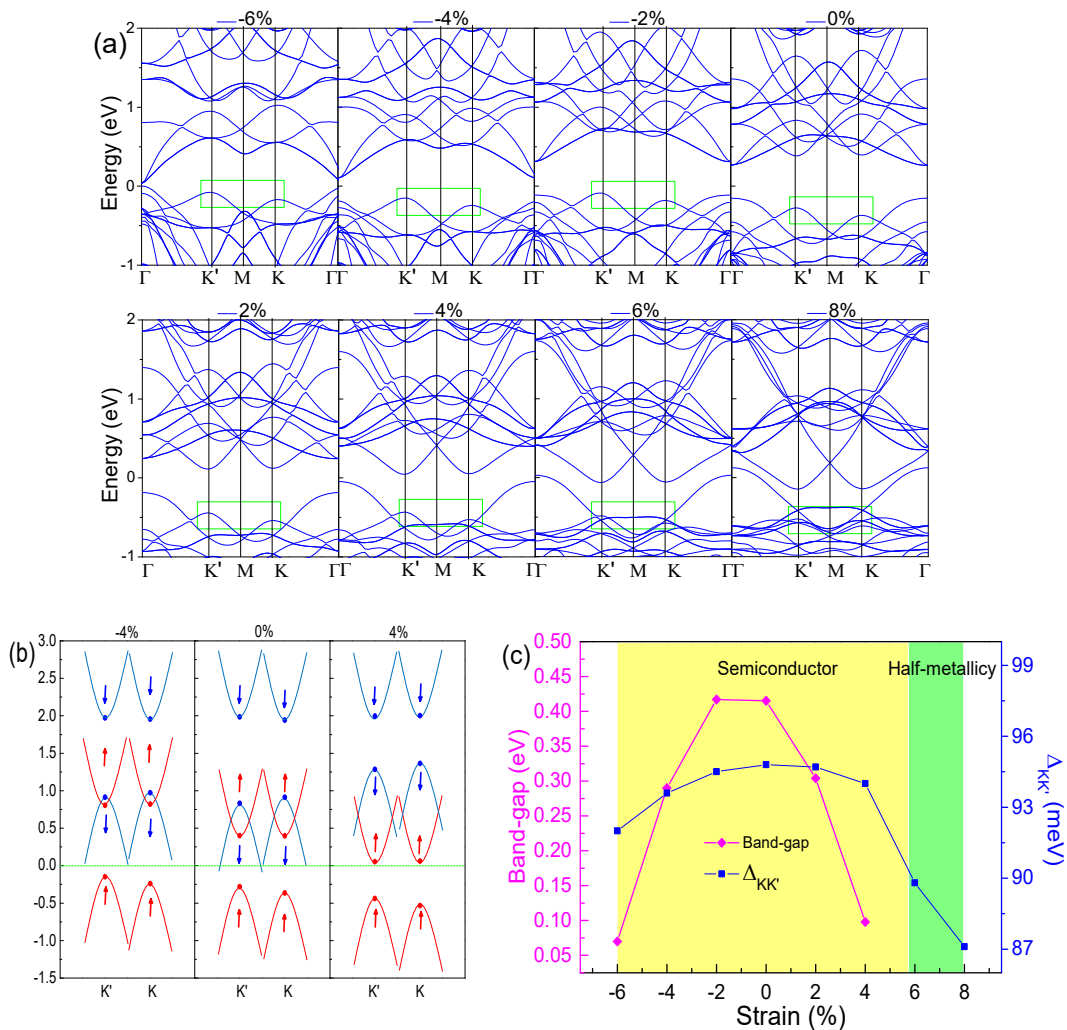


图 4. (a)考虑 SOC 的 $2 \times 2 \times 1$ Janus 2H-VSSe 单层在 -6%~8%应变下的能带结构。图中的绿色矩形突出显示了谷 K/K' 附近的能量带。(b)红色（蓝色）抛物线分别为 -4%、+4% 和 0%应变下 Janus 2H-VSSe 单层的自旋向上（向下） K/K' 谷附近能带结构示意图。下（上）抛物线表示 $d_{xy/x-y}^2$ (d_z^2) 轨道贡献的能带。(c)单层 2H-VSSe 的谷极化和带隙随应变从 -6%到 8%的变化

3.3 多层 Janus 2H-VSSe 性质

TMDs 多层的电学性质与单层有很大的不同。偶数层保持了反演对称性，奇数层则破坏了反演对称性（图 5a）。多层的 Janus 2H-VSSe 保持稳定的面内 MA，但随着层数的增加，MAE 逐渐降低，这可能是由于层间耦合导致 EF 附近 V 原子 dz_2 轨道间强的轨道杂化（图 5b）。Janus 2H-VSSe 从单层到四层的量子限制



效应将减弱，在 EF 附近的一系列分离的能带将逐渐变得连续，而且体系的金属特性将更加明显。

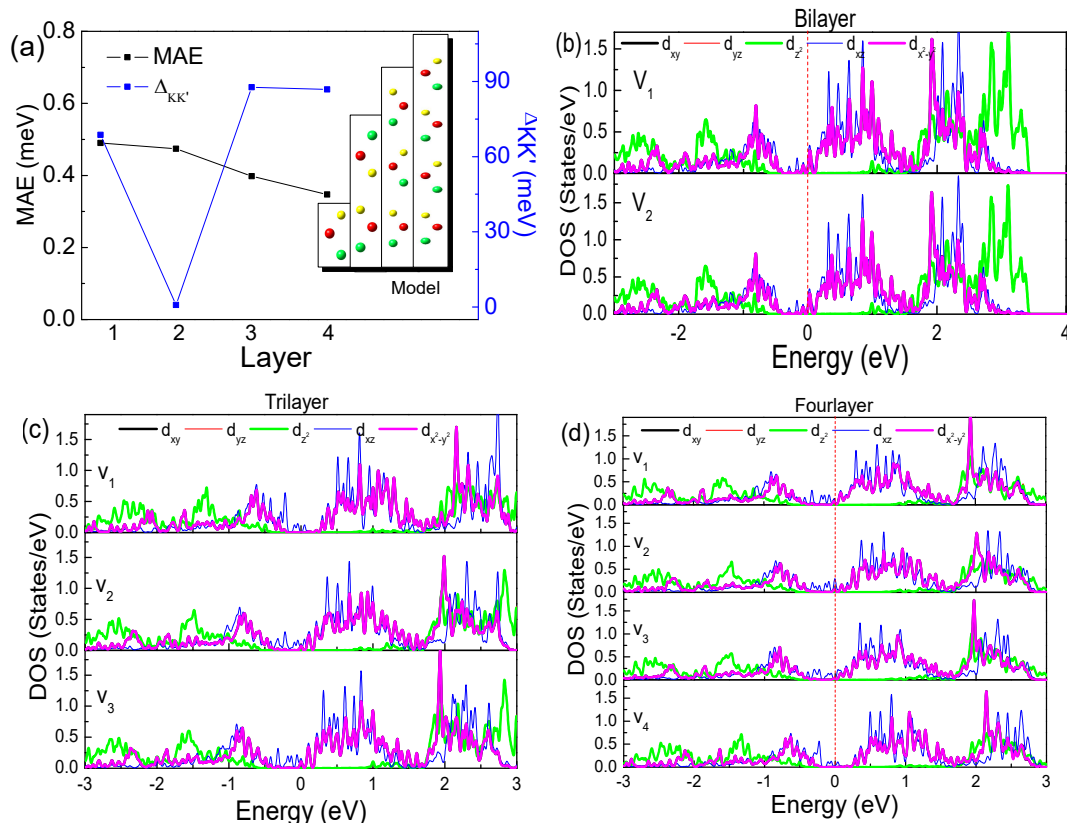


图 5. (a) 1×1 Janus 2H-VSSe 的 MAE (左) 和谷极化 $\Delta_{KK'}$ (右) 随着层厚的变化，插图表示了单层到四层的 Janus 2H-VSSe 晶体结构。(b)、(c)和(d)在考虑 SOC 的情况下， 1×1 Janus 双层到四层 2H-VSSe 的 V 3d 轨道分解轨道态密度。费米能级 (EF) 用红线表示并设为零

3.4 电场对单层 Janus 2H-VSSe 的影响

利用电场作为直接影响电子转移的手段，可以调节极性 Janus 2H-VSSe 单层的电位，进一步控制其能带结构和磁性。由于 S 原子的电负性较大，VSSe 层自建电场的方向由 Se 原子指向 S 原子。正电场与 $\Delta V_{\text{Se-S}}$ 的局部电位和自建电场方向一致，导致 S、Se 原子附近积聚更多的电子。相反，负电场则减少了 S 和 Se 原子附近电子的积累 (图 6a)。外加电场对 Janus 2H-VSSe 单层的偶极矩有显著影响。在 $-1.2 \text{ V/\AA}$ 到 $+1.2 \text{ V/\AA}$ 的电场作用下，偶极矩呈现出增大的趋势，这与 S 原子和 Se 原子之间势能差的增大一致 (图 6b)。

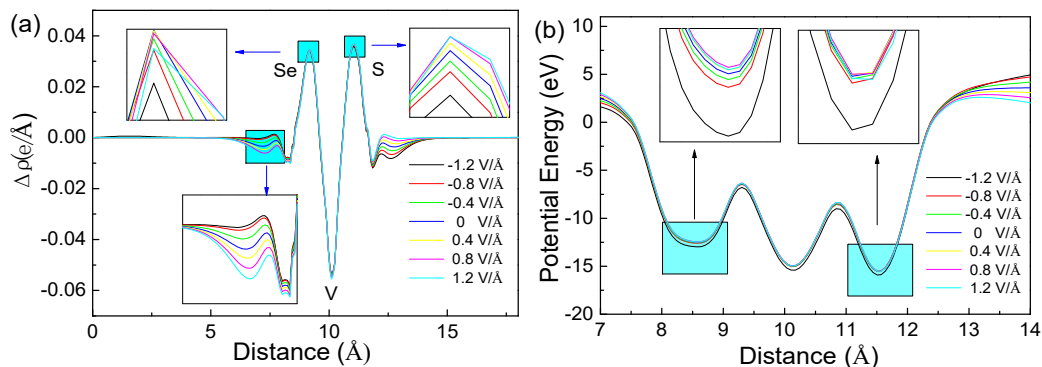
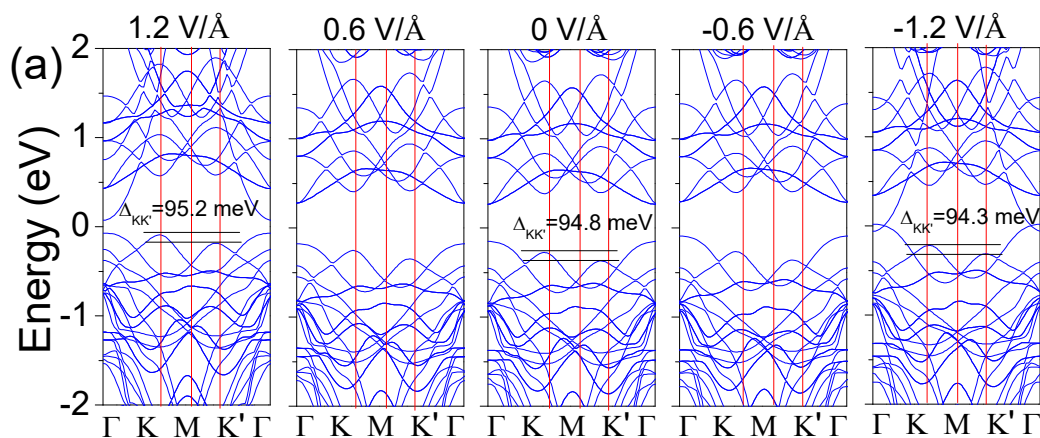


图 6. $2 \times 2 \times 1$ 2H-VSSe 单层在不同电场下的(a)平均差分电荷和(b)平均电子势能。插图是相应曲线部分的放大视图

在 -1.2 V/Å 到 $+1.2 \text{ V/Å}$ 的电场作用下，谷极化从 94.3 meV 略微增加到 95.2 meV 。正电场稍微增加了谷极化，而负电场下则有相反变化（图 7a）。在不同的电场作用下，通过改变偶极矩可以调节谷极化，这可以解释为垂直方向上镜像不对称电荷分布的调节。另一方面，K 和 K' 谷中 $d_{xy/x-y}^2$ 和 d_z^2 轨道的自旋分裂随着电场从 -1.2 V/Å 增加到 $+1.2 \text{ V/Å}$ 而逐渐增加（图 7b），其表现出与 V 原子磁矩相似的变化趋势。



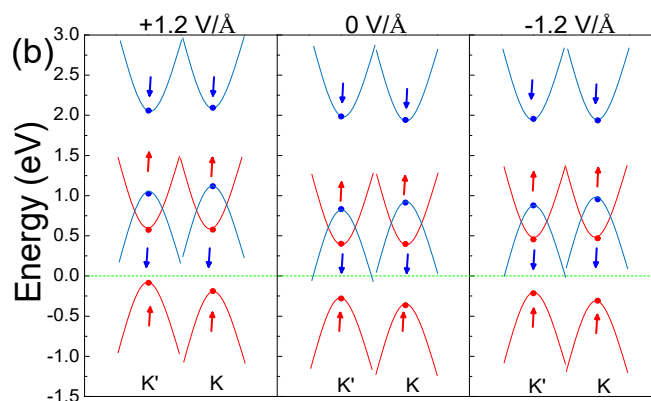


图 7. (a) 改变电场时 $2 \times 2 \times 1$ Janus 2H-VSSe 单层能带结构。费米能级 (E_F) 设为零。(b) 红色 (蓝色) 抛物线分别是在 $+1.2$, 0 和 -1.2 V/Å 电场下自旋向上 (自旋向下) 带在 K/K' 谷能带示意图。开口向下 (上) 抛物线表示 $d_{xy/x-y}^2$ (d_z^2) 轨道贡献的能带

4. 总结与展望

综上所述，单独的 Janus 2H-VSSe 具有面内和镜外不对称性，分别产生不等价的 K 点和面外偶极矩。自旋与谷的强耦合作用导致了大的谷极化 (94.8 meV)，即时间反演对称性被破坏。单层 2H-VSSe 在不同的压缩应变和拉伸应变下，平面内铁磁基态仍然是稳定的，在 K 和 K' 谷处占据的 $V d_z^2$ 轨道和 Se/S p_z 轨道的重叠可以有效地调节 Janus 2H-VSSe 单层的磁性和能谷。另外，外加电场直接影响电荷的再分配，从而控制极性 Janus 2H-VSSe 单层的偶极矩和电子静电势差，同时也调整其磁性和能谷极化。有趣的是，在平直的双轴应变和电场中可以明显地改变偶极矩，从而拓宽了在压电和分子传感领域的潜在应用。2D Janus 2H-VSSe 单层的可调谐铁磁、压电和强自发谷极化共存，成为广泛应用于自旋电子学、能谷电子学和光电子学领域的多功能材料，并为信息存储以及电子、磁和光开关提供了良好的机会。

参考文献：（对应标准案例-87）

Wang L, Lin Z, An Y. Tunable valley polarization, magnetic anisotropy and dipole moment for layered Janus 2H-VSSe with intrinsic room temperature ferromagnetism[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 854: 157141.



使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP



MedeA 在半导体材料之传感器中的应用

两种新的宽带隙 BN 晶型

关键词：氮化硼多晶型、弹性各向异性、电子特性、超宽带隙材料、宽带隙材料

1. 案例背景

宽带隙半导体材料和器件技术不断发展，包括以 SiC、GaN、ZnO 为代表的传统宽带隙半导体，以及 Ga₂O₃、金刚石、氮化硼等新兴超宽带隙材料。氮化硼（BN）和碳材料一样，也有许多晶型。氮化硼按带隙划分，表现出金属性质，半导体性质，更多的氮化硼表现出宽带隙半导体性质，甚至超宽带隙半导体性质。本案例利用 RG²(结合空间群和图论的随机抽样策略)，构建了两种晶型的 BN 结构 P-62m BN 和 I-43d BN，验证其稳定性、力学、热力学、电子性质。结果表明，P-62m BN 是超宽带隙半导体材料，I-43d BN 是宽带隙半导体材料，它们都是直接带隙半导体材料。这些性质的发现在光电子学和电子学领域具有广阔的应用前景。

2. 建模与计算方法

作者在 **MedeA Environment** 中创建了空间群为 P-62m 和 I-43d 的 BN 结构。进行了 **MedeA VASP** AIMD 分子动力学模拟；**MedeA MT** 进行力学性质的计算；**MedeA Phonon** 进行声子性质的计算；截断能为 500eV。k 点分别采用 7×7×17 和 8×8×8。弹性常数和模量分别通过应变-应力法和 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 近似计算。采用密度泛函微扰理论(DFPT)确定声子谱。电子性质采用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 泛函计算。使用 NVT 系综进行 AIMD 模拟。AIMD 使用 2×2×2 超胞对 P-62m BN 和 I-43d BN 在 1000 K 下进行 5 ps 的模拟，时间步长为 1 fs。



3. 结果与讨论

3.1 结构分析

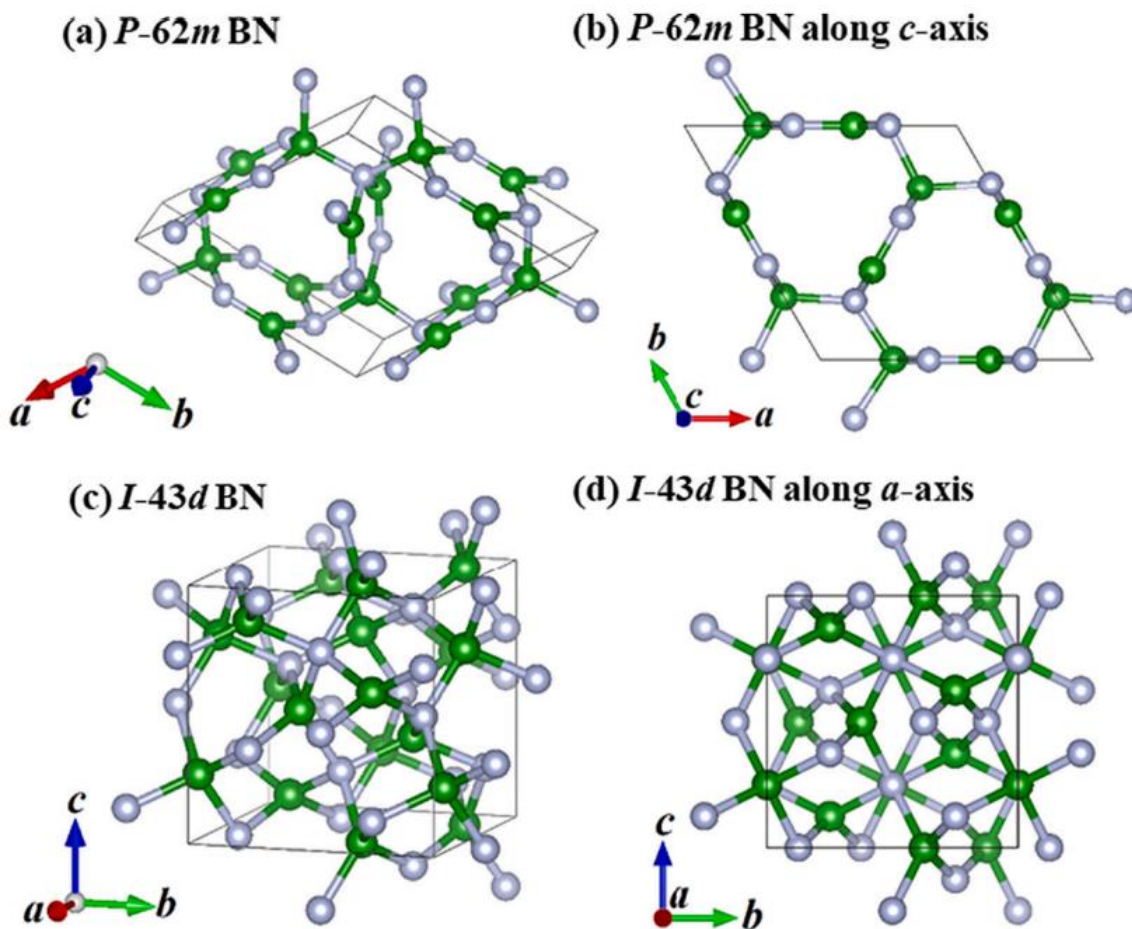


图 1 $P-62m$ 和 $I-43d$ BN 晶体结构图

本案例作者利用 RG^2 (随机策略结合空间群和图论)提出了 $P-62m$ BN 和 $I-43d$ BN 的晶体结构，并在 **MedeA Environment** 中进行结构构建，如图 1 所示。绿色球体和浅灰色球体分别是 B 原子和 N 原子。 $P-62m$ BN 中硼原子和氮原子有两种配位形式，分别为三配位和四配位，而 $I-43d$ BN 中硼原子和氮原子只有一种配位形式，即四配位形式。对于 $P-62m$ BN，3 个氮原子和 3 个硼原子交替连接形成一个六元环，每两个六元环连接的氮原子和硼原子为四配位，其余为三配位。 $P-62m$ BN 和 $I-43d$ BN 的优化后的晶格常数、Wyckoff 位置、与其它晶型的对比见表 1。



表 1 BN 各类模型晶格参数和 Wyckoff 坐标

	Method	a	b	c	β	ρ	Wyckoff positions
P-62m	GGA	6.301		2.543		2.827	B1: 3g (0.26698, 0.00000, 0.50000) B2: 3f (0.61988, 0.00000, 0.00000) N1: 3f (0.39846, 0.00000, 0.00000) N2: 3g (1.00000, -0.24983, 0.50000)
	LDA	6.215		2.515		2.939	B1: 3g (0.26585, 0.00000, 0.50000) B2: 3f (0.62038, 0.00000, 0.00000) N1: 3f (0.39808, 0.00000, 0.00000) N2: 3g (1.00000, -0.24916, 0.50000)
I-43d	GGA	5.236				3.446	B1: 12b (0.62500, 0.00000, -0.25000) N2: 12a (0.62500, 0.50000, 0.25000)
	LDA	4.477				3.579	B1: 12b (0.62500, 0.00000, -0.25000) N2: 12a (0.62500, 0.50000, 0.25000)
hP24	GGA ^a	7.732		4.508		2.119	
	LDA ^a	7.623		4.463		2.202	
hP18-I	GGA ^a	6.994		4.092		2.140	
	LDA ^a	6.919		4.019		2.226	
mP36	GGA ^a	7.104	8.080	7.090	119.7	2.099	
	LDA ^a	6.713	8.160	6.777	118.3	2.270	
hP18-II	GGA ^a	4.284		10.641		2.193	
	LDA ^a	4.219		10.562		2.278	
c-BN	GG ^a	3.622				3.466	
	LDA ^a	3.557				3.602	
	Exp. ^b	3.620				3.475	

3.2 声子及分子动力学稳定性分析

作者使用 **MedeA Phonon** 计算了材料的声子色散曲线，如图 2 所示。从声子色散曲线中可以看出，P-62m BN 和 I-43d BN 在整个布里渊区都没有出现虚频，因此 P-62m BN 和 I-43d BN 是动力学稳定的。为了验证预测的 P-62m BN 和 I-43d BN 的热稳定性，作者使用 **MedeA VASP** 在 1000k、5ps 的条件下进行了 AIMD 模拟，模拟结果如图 3 所示。在 1000 K 高温下，P-62m BN 和 I-43d BN 的总能量在稳定范围内波动。P-62m BN 和 I-43d BN 在 0 K 和 1000 K 下 5 ps 后晶体结构没有发生明显变化。因此，P-62m BN 和 I-43d BN 至少在 1000 K 时是热稳定的。P-62m BN 和 I-43d BN 的力学稳定性需要对其弹性常数进行计算。

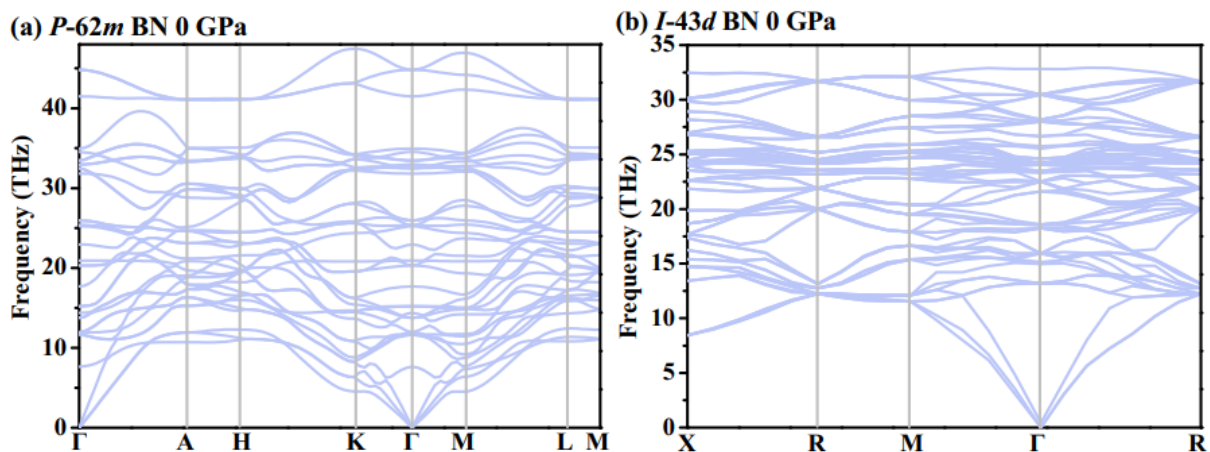


图 2 (a) P-62m BN 和 (b) I-43d BN 的声子色散曲线

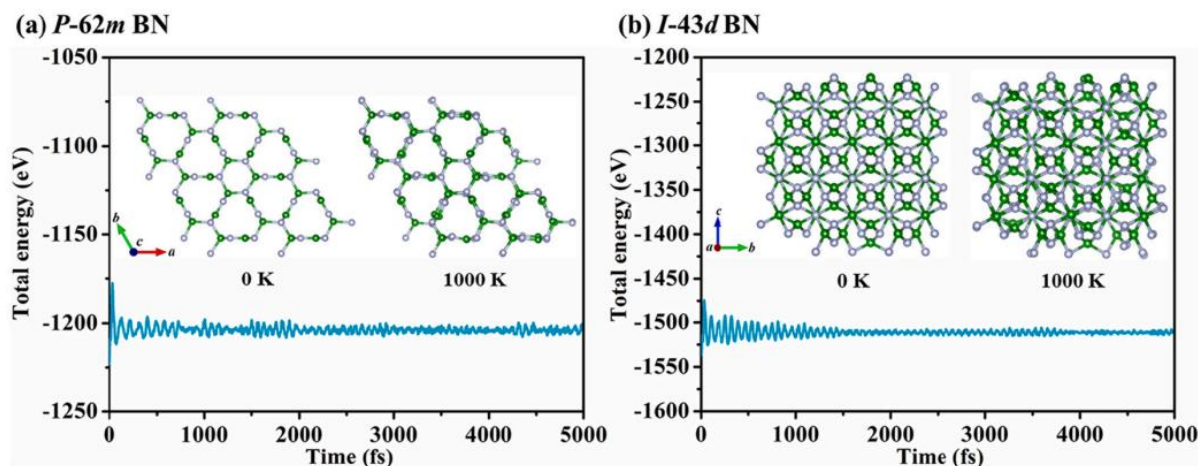


图 3 在 1000 K 下 AIMD 模拟中 (a) P-62m BN 和 (b) I-43d BN 的总能量波动和晶体结构

3.3 力学及热力学性质分析

表 2 P-62m BN、I-43d BN、hP24 BN、hP18-I BN、mP36 BN 和 hP18 II BN 的弹性常数 (GPa)、
体积模量、剪切模量和杨氏模量 (GPa)

	Method	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	ν
P-62m BN	GGA	476	169	94	864	216	153	276	205	494	0.202
	LDA	521	182	101	906	218	169	297	218	525	0.206
I-43d BN	GGA	727	171			329		356	308	717	0.164
	LDA	778	188			350		385	327	764	0.169
hP24 BN	GGA ^a	214	106	103	435	87	54	159	74	192	0.299
hP18-I BN	GGA ^a	344	109	102	231	36	118	169	69	182	0.320
mP36 BN	GGA ^a	274	103	136	228	99	101	165	84	215	0.282
hP18-II BN	GGA ^a	277	128	152	567	118	74	209	103	265	0.288
c-BN	GGA ^b	779	165			446		370	384	856	0.12
	LDA ^b	823	185			479		397	407	910	0.12
	Exp. ^c	820	190			480		400			

随后作者利用 **MedeA MT** 计算了 P-62m BN 和 I-43d BN 的弹性常数列于表 2。对于六方对称，六个独立弹性常数(C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66})必须遵循波恩力学稳定性准则: $C_{44}>0$, $C_{11}>|C_{12}|$ 。P-62m BN 和 I-43d BN 的弹性常数满足玻恩力学稳定性准则，因此 P-62m BN 和 I-43d BN 具有力学稳定性。BN 晶型的相对焓如图 4(a)所示，c-BN 的焓设为零。在零压下，I-43d BN 的焓比 c-BN 高 0.702 eV/原子，P-62m BN 的焓比 c-BN 高 0.372 eV/原子。这两种新预测的 BN 多晶型在零压力下比 hP3 BN 在能量上更有利。

P-62m BN 和 I-43d BN 以及其他 BN 晶型的弹性模量也如表 2 所示。P-62m BN 的弹性模量虽然小于 I-43d BN，但却高于 hP24 BN、hP18-I BN、mP36 BN、hP18-II BN 等其他 BN 晶



型。BN 多晶型的 B/G 比值如图 4b 所示，B/G 比值大于 1.75 为延展性晶型，小于 1.75 为脆性晶型。本案例提出的两种新型 BN 多晶型的 B/G 比均小于 1.75，为脆性材料。

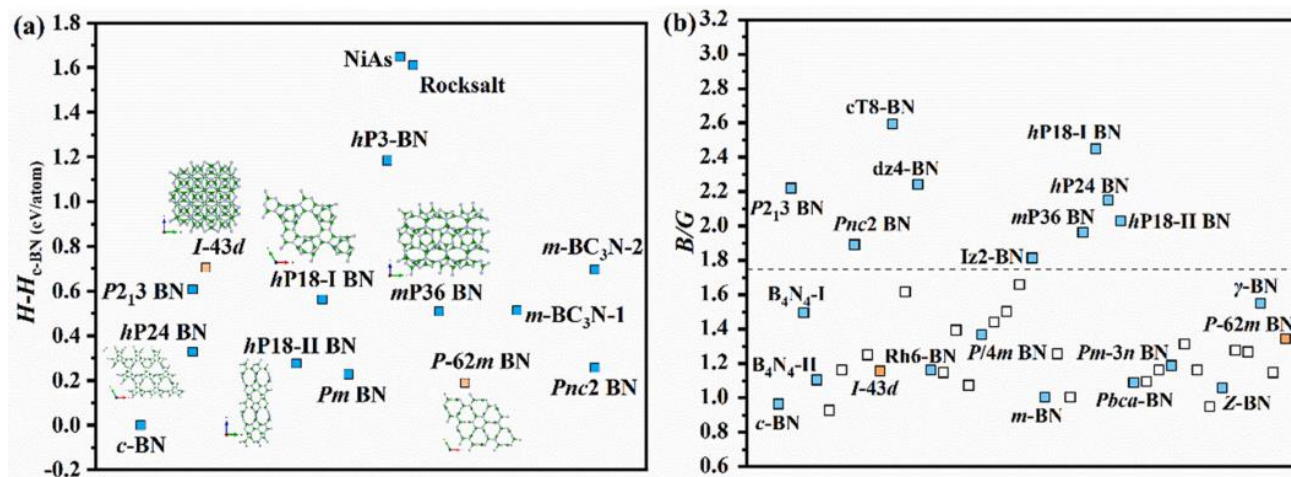


图 4 (a) P-62m BN 和 I-43d BN 以及其他 BN 多晶型的相对焓；(b) BN 多晶型体的体积模量和剪切模量之比 (B/G)。

MedeA MT 也能直接计算出 P-62m BN 和 I-43d BN 的德拜温度。BN 多晶型物的德拜温度和声速见表 3。I-43d BN 的 Θ_D 值为 1703 K，大于表 3 中提到的其他 BN 多晶型。I-43d BN 的德拜温度为 1442 K，大于 hP24 BN、hP18-I BN、mP36 BN 和 hP18-II BN、P2₁3 BN (684 K)，而小于 c-BN (1896 K)。纵波速度、横波速度和平均声速与德拜温度相似，P-62m BN 和 I-43d BN 的纵波速度、横波速度和平均声速高于 hP24 BN、hP18-I BN、mP36 BN 和 hP18-II BN，如表 3 所示。

表 3 德拜温度(Θ_D) 和纵向，横向，平均声速(v_l, v_t, v_m in m/s)

	v_p	v_s	v_m	Θ_D
P-62m BN	13,940	8516	9403	1442
I-43d BN	14,916	9454	10,398	1703
hP24 BN ^a	11,011	5901	6591	918
hP18-I BN ^a	11,032	5666	6346	887
mP36 BN ^a	11,485	6330	7055	979
hP18-II BN ^a	12,559	6847	7636	1076



杨氏模量是表征材料性质的物理量，它只取决于材料本身的物理性质。杨氏模量的大小表明了材料的刚性。杨氏模量越大，变形的可能性越小。但是，当材料是各向异性时，杨氏模量沿不同方向的大小是不同的。从其他文献中可以看出，如果材料是各向同性的，杨氏模量的三维表示是球面，任何偏离球面的形状都表明材料是各向异性的。如图 5 所示，P-62m BN 和 I-43d BN 的杨氏模量是弹性各向异性的，P-62m BN 的杨氏模量则是各项异性的程度更大。我们可以用杨氏模量的最大值和最小值之比($E_{\max}/E_{\min}$)来量化各向异性。P-62m BN、I-43d BN、hP24 BN、hP18-I BN、mP36 BN、hP18-II BN 的最大、最小杨氏模量、 $E_{\max}/E_{\min}$ 比值见表 4。P-62m BN 的 $E_{\max}/E_{\min}$ 比值 ($E_{\max}/E_{\min}=836.89/411.58=2.03$) 大于 I-43d BN ($E_{\max}/E_{\min}=754.76/662.05=1.14$)，这与图 5 的结果一致。P-62m BN 的杨氏模量弹性各向异性虽然大于 I-43d BN，但低于 hP24 BN、hP18-I BN 和 hP18-II BN。

表 4 多种晶型的杨氏模量最大和最小值及其比值 $E_{\max}/E_{\min}$

Plane		P-62m BN	I-43d BN	hP24 BN ^a	hP18-I BN ^a	mP36 BN ^a	hP18-II BN ^a
Whole	$E_{\max}$	836.89	754.76	368.52	285.18	261.61	452.85
	$E_{\min}$	411.58	662.05	119.21	114.86	149.92	203.69
	Ratio	2.03	1.14	3.09	2.48	1.74	2.22

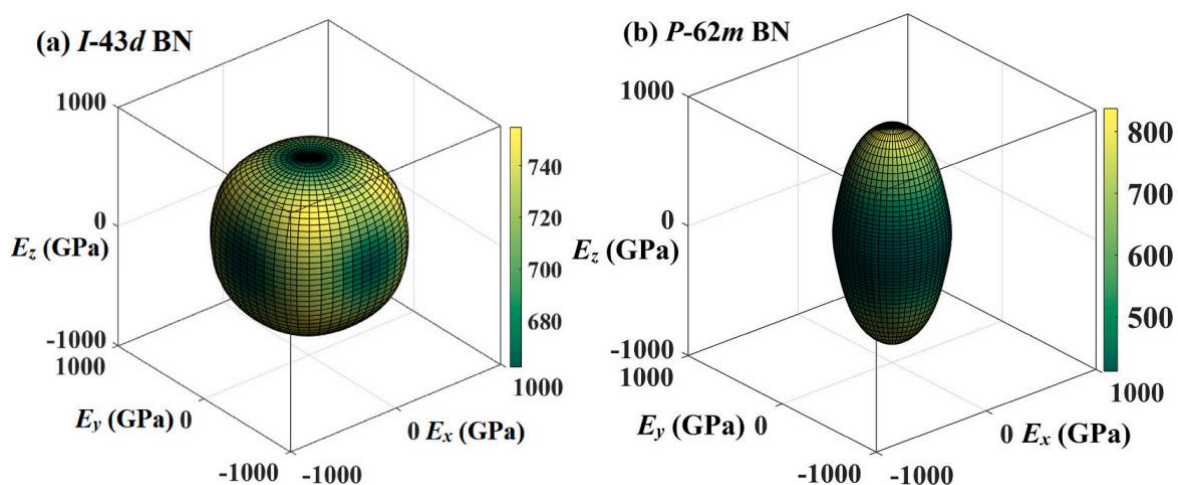


图 5 P-62m BN、I-43d BN 的杨氏模量各向异性三维图



3.4 电子性质分析

最后作者利用 HSE06 杂化泛函计算了 P-62m BN 和 I-43d BN 的能带结构如图 6 所示。结果表明 P-62m BN 和 I-43d BN 都是宽带隙半导体材料，且都为直接带隙。P-62m BN 的带隙为 6.14 eV，属于超宽带隙材料。虽然 I-43d BN 的带隙宽度仅为 4.36 eV，并不是一种超宽带隙半导体材料，但它仍然超过了许多传统的宽带隙半导体材料，如 SiC、GaN 和 ZnO。为了进一步可视化 P-62m BN 和 I-43d BN 的电子特性，分析了其 ELF(电子局域函数)。P-62m BN、I-43d BN、hP24 BN、hP18-I BN、mP36 BN、hP18-II BN 的 iso 值设为 0.87 时的 ELF 如图 7 所示。I-43d BN 的电子在相邻原子之间具有良好的局域性，并且比其他 BN 多晶型具有更强的共价 B-N 键。使用不同官能团的 BN 多晶型的带隙如图 6 c 所示。很明显，无论 sp^2 杂化还是 sp^3 杂化，宽带隙半导体最为丰富。目前，据我们所知，BN 的最大带隙为 7.2 eV，可能比宽带隙的 BN 多晶型具有更好的性能。

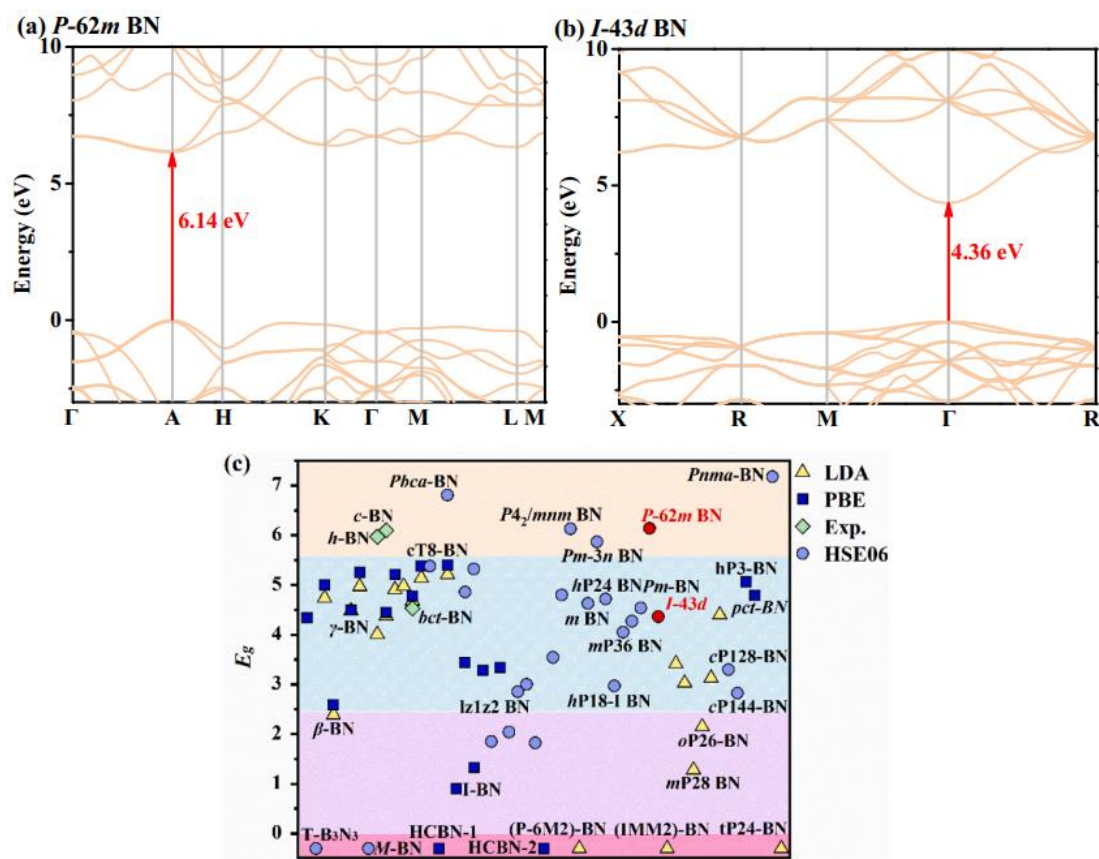


图 6 (a) P-62m BN 和 (b) I-43d BN 的能带结构；(c) 其它各类 BN 的带隙

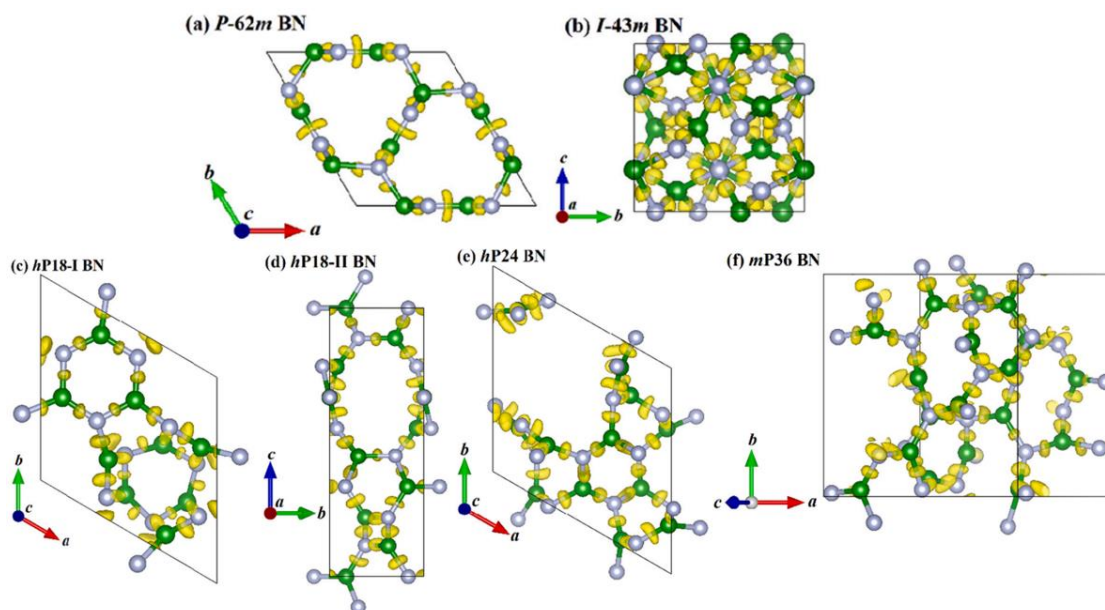


图 7 (a) P-62m BN、(b) I-43d BN、(c) hP18-I BN、(d) hC18 II BN、(e) hP24 BN 和 (f) mP36 BN 的电子局域函数 (ELF) ，等值面：0.87。

4. 总结与展望

本案研究了两种氮化硼多晶型物，表示为 P-62m BN 和 I-43d BN：具有 $sp^2 + sp^3$ 杂化的 P-62m BN 和具有 sp^3 杂化的 I-43d BN。P-62m BN 和 I-43d BN 具有力学、热力学和动力学稳定性，且都是宽带隙半导体材料。特别是 P-62m BN 是超宽带隙半导体材料，因为 P-62m BN 的带隙超过了 Ga_2O_3 和金刚石的带隙。同时 I-43d BN 的带隙大于 ZnO、GaN 和 SiC。P-62m BN 和 I-43d BN 在杨氏模量上表现出不同程度的弹性各向异性。由此，本案例中两种 BN 发现，在光电子学和电子学领域具有广阔的应用前景

参考文献：（对应标准案例-136）

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109410>

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA Phonon
- MedeA MT



MedeA 在半导体材料之传感器中的应用

基于跨尺度模拟的 CVD 制备 SiC 涂层的生长和缺陷形成机理

关键词：CVD、SiC、分子动力学、生长机理

1. 案例背景

随着光电技术和半导体行业的快速发展，金属有机化学气相沉积技术(MOCVD) 成为近年来的研究热点，MOCVD 是制造高质量半导体薄膜的主要方法。石墨具有优异的导热性、耐高温性、优异的表面光洁度，因此石墨在 MOCVD 设备中经常被用作衬底材料。但当使用腐蚀性气体作为气体源时，石墨衬底会被腐蚀、粉碎，设备使用寿命明显降低；同时，高温富氧环境下石墨被氧化，严重影响成膜质量。这些问题限制了 MOCVD 设备的使用。实际应用中，有必要在石墨基衬底设计高性能涂层。SiC 材料具有高强度、高硬度、低热膨胀系数及良好的导热性能，是一种重要的高温结构材料 and 高温半导体材料。因此，通过 CVD 技术在石墨衬底上沉积一层高性能 SiC 涂层可有效解决上述问题。本研究中，作者采用宏微观跨尺度模拟方法对石墨衬底上 CVD SiC 工艺进行了模拟。通过 MD 模拟得到了不同模拟变量下 SiC 晶体的生长状态。将 MD 模拟得到的相关参数输入到 CFD 模拟中，得到了从微观化学反应和晶体结构到宏观气流场和沉积速率分布的跨尺度模拟结果。随后实验结果表明，SiC 涂层对石墨衬底有较好的保护作用，并获得了 CVD SiC 涂层的最佳沉积参数。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建石墨基底及 SiC 结构，采用 **Supercell Builder** 功能创建超胞体系，体系大小为 $25 \times 20 \times 15 \text{ \AA}$ ，体系分为运动层、恒温层和固定层，见图 1a。作者采用 **MedeA LAMMPS** 模块，选择 **Reaxff 力场**，用 **NVT 系综**对体系进行结构优化；



利用 **MedeA HT-Launchpad** 模块结合 **Deposition** 模块模拟 CVD SiC 工艺过程，在 MD CVD 中，沉积时间设定为 300 ps，保护气体 Ar 分子以 2 ps 间隔进入系统，Ar 气体分子入射东南设置为 0.01 eV，为保证计算准确性，时间步长为 0.25 fs。

3. 结果与讨论

3.1 石墨衬底上 CVD SiC 工艺模拟

作者利用 **MedeA HT-Launchpad** 结合 **Deposition** 模块模拟 CVD SiC 工艺过程，见图 1。从图 1a 中可知，体系模型分为运动层、恒温层和固定层；图 1b 所示，首先将 CH_3SiCl_3 （反应源气体 MTS）分解为 CH_3 和 SiCl_3 ，中间体逐渐扩散到石墨原子层表面并被吸附；SiC 分子最终沉积并生长在原子层表面。从 0 ~ 200 ps 沉积过程可以看出，Si 原子逐渐沉积到 C 原子层表面。前 20 ps 中，Si 还位于运动层中 C 原子紧密结合；随沉积时间增加，体系中相关分子浓度增加，特别是 100 ps 时，Si 与 C 原子之间结合能已达 5.98 eV/原子，3C-SiC 晶体初步形成；当模拟时间达到 200 ps 时，形成完整的 Si-C 四面体，见图 1c 局部放大图；模拟结果表明在运动层中形成了具有固体构象的 3C-SiC 晶体。

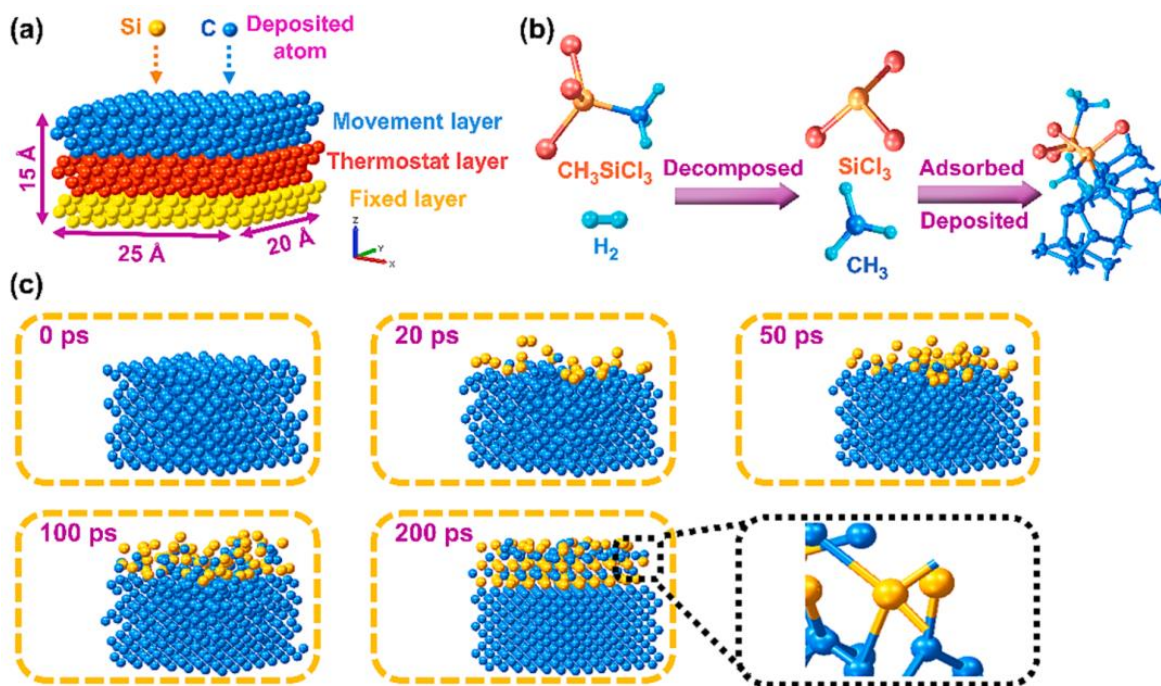


图 1 (a) 沉积模型；(b) CVD SiC 化学反应过程；(c) 0-200 ps 沉积过程

3.2 反应源气体混合物 (MTS-H₂) 流速对 CVD SiC 影响

气体混合物不同流速下模拟结果见图 2a。随着气体流速的增大，层状碳化硅晶体逐渐形成；等流速达到 310 sccm 时，运动层表面的 SiC 结构逐渐完整；而到流速增加至 350 sccm 时，表面的 SiC 层出现凹陷和分离现象。作者同时计算了不同流速下，MTS-H₂ 扩散速率见图 2b，随着流速增大，分子扩散速率不断增加。图 2c 中，表面反应的反应速率常数随着气体流速增加而逐渐正大，可能是反应物浓度增加造成的。图 2c 中，数据增长趋势分为两个阶段：250-300 sccm 范围是第一个生长阶段，当气体流速较小时，有效扩散面积较小；同时沉积群无法通过迁移到达最低能量位置，因此可能形成一个松散的堆积涂层。当气体流速增加时，大多数沉积原子克服了表面扩散能垒，在此阶段，入射分子或原子动能增加，系统内活化分子数量显著提高。

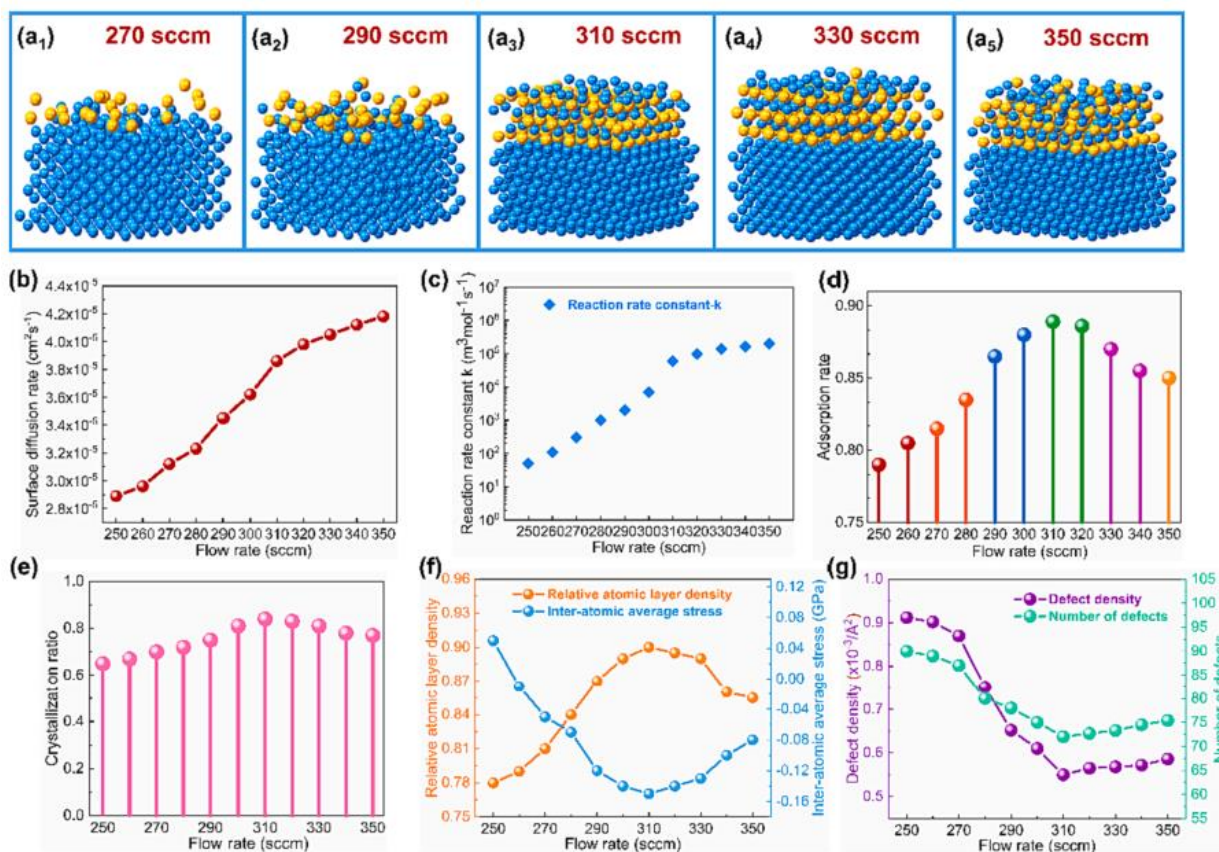


图 2 (a) 不同 MTS-H₂ 流速分子动力学模拟；(b) 表面分子扩散速率；(c) 表面反应的反应速率常数；(d) 分子吸附速率；(e) 结晶速率；(f) 相对原子层密度和原子间平均应力；(g) 缺陷密度和缺陷数量

沉积模拟中，分子吸附速率直接影响 CVD SiC 效果，见图 2d。从图 2d 中可知，当流速为 310 sccm 时，分子吸附速率达到峰值，随着流速增加，分子吸附速率反而降低，可能是气体流速及分子在运动层表面的扩散速度过快导致 Si 原子和 C 原子没有足够时间相互作用。同时，反应分子到达运动层的不均匀性和原子扰动增强，致使 SiC 涂层中原子间键合强度降低。作者还通过沉积模拟得到了 SiC 涂层的形成和生长状态。结晶速率反映了 SiC 涂层中晶体形成程度。当反应物浓度较低时，表面反应速率常数很小，SiC 晶体几乎不生长，因此，在低气体流速下结晶速率并不理想（图 2e）。随着气体流速增加，反应物分子逐渐吸附在衬底原子层表面，晶体生成过程中，过度反应物导致非晶区域出现。当气体流速为 310 sccm 时，SiC 涂层结晶速率达到 0.85（见图 2e），气体流速继续增加，涂层结晶率降低。当气体流速为 250 ~ 310 sccm 时，扩散过程占主导地位，反应物浓度在衬底附近呈梯度升高，SiC 沉积



速率逐渐增大，相对原子层密度曲线逐渐上升（见图 2f）；当气体流速大于 310 sccm 时，由于表面反应几乎接近饱和，吸附速率降低，相对原子层密度曲线也有所降低，SiC 涂层均匀性可会下降。

原子间结合强度用原子间平均应力曲线表示，负平均应力表明原子间相互吸引。当 MTS-H₂ 流速为 310 sccm 时，SiC 中 Si 和 C 原子平均应力为 -0.152 GPa（图 2f）。如图 2g 所示，当气体流速增加，缺陷密度和数量急剧减少；反应器中反应物数量增加，表面反应速率显著提高。其他活性成分如 SiCl₂、SiCl₃、CH₃ 和 C₂H₂ 被吸附在衬底表面，形成了完整的键合结构，减少了 SiC 涂层上的缺陷。然而过大流速导致气体分子在运动层表面停留时间短，分子没足够时间完成沉积过程。低吸附率和均匀原子之间的团聚，缺陷数量和密度略有增加。沉积模拟得到的基本参数见表 1。

表 1 沉积模拟基本参数

Parameters	Flow rate				
	270 sccm	290 sccm	310 sccm	330 sccm	350 sccm
Molecular diffusion rate (cm ² s ⁻¹)	3.12 × 10 ⁻⁵	3.45 × 10 ⁻⁵	3.86 × 10 ⁻⁵	4.05 × 10 ⁻⁵	4.18 × 10 ⁻⁵
Reaction rate constant of surface reaction (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	300	2000	6 × 10 ⁴	1.4 × 10 ⁵	2 × 10 ⁵
Molecular adsorption rate	0.815	0.865	0.889	0.871	0.85

3.3 有限元（CFD）模拟反应源气体混合物（MTS-H₂）流速对 CVD SiC 影响

根据沉积模拟结果，选择 MTS-H₂ 的流速分别为 270 sccm、290 sccm、310 sccm、330 sccm 和 350 sccm，进行 CFD 模拟，见图 3。当气体流速较慢时，SiC 在衬底表面的沉积速率相对较小（图 3b₁-b₂）；随着气体流速的增大，SiC 沉积速率逐渐增大（图 3b₃-b₅）。图 3b₄-b₅ 所示，基底表面沉积速率分布的均匀性逐渐下降，沉积速率高的区域出现在边缘或局部表面；过高的气体流速让基底表面出现湍流。由模拟结果可知，当混合气体流量为 350



sccm 时，雷诺数为 4763。湍流状态下流体的边界层厚度逐渐变薄，传热传质阻力被减小。同时，流体质点的径向运动变得强烈；影响了 SiC 涂层的沉积质量。此外，当气体流速为 310 sccm 时，平均沉积速率和厚度几乎达到峰值(图 3(e, f))。

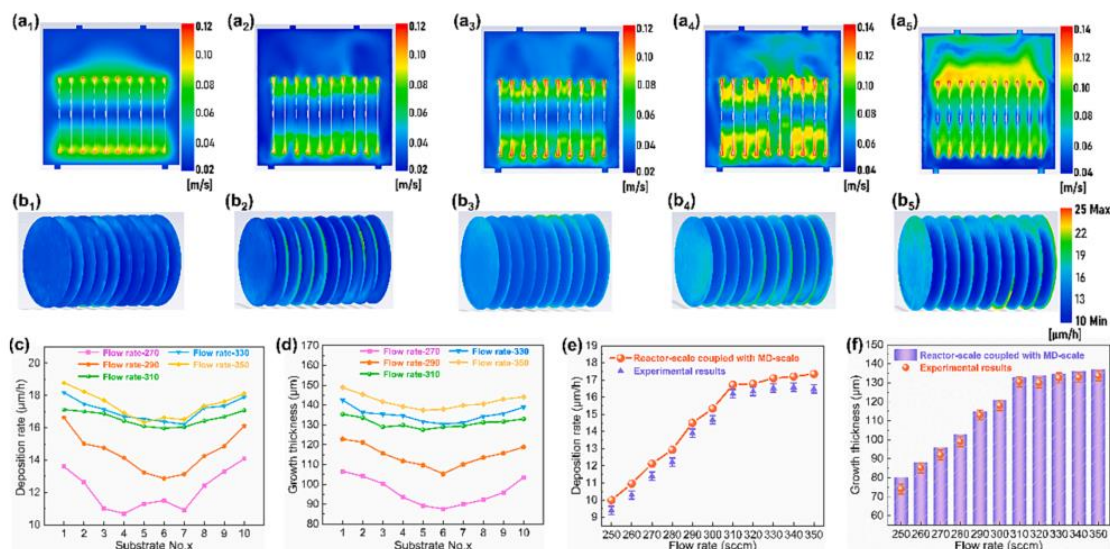


图 3 (a) 不同 MTS-H₂ 流速下 CFD 模拟；(b) 沉积速率分布图；(c-d) SiC 涂层的沉积速率与厚度之间关系；(e-f) 10 个衬底的平均沉积速率和平均沉积厚度模拟结果与实验验证

3.4 实验验证

将理论计算所得相关参数设置为实验数据，验证 MD-FVM 跨尺度耦合模拟准确性。作者在相同尺寸的反应器中进行了 CVD SiC 实验，CVD 实验得到的 SiC 涂层在不同 MTS-H₂ 流速下的 SEM 如图 4 所示。当流速为 270 sccm 时，涂层表面出现明显空洞或孔隙（图 4a₁-a₃），可能是低反应物浓度和低吸附速率共同作用的结果；随着气体流速增加，涂层逐渐致密，厚度显著提高（图 4a₄-e₄）。与图 4c_x相比，随着气体流速不断增加，涂层变得粗糙，均匀性逐渐降低（图 4d_x-e_x）。实验得到的涂层形貌与理论计算分析结果一致。

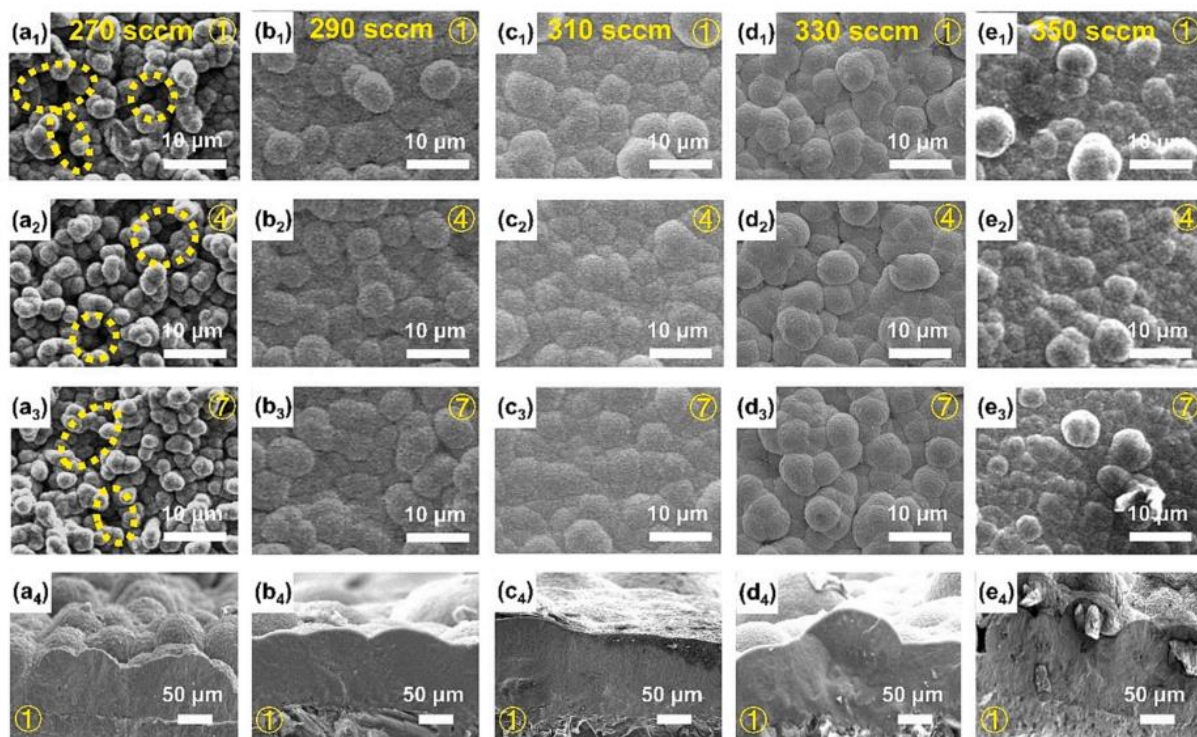


图 4 不同 MTS-H₂ 流速下 SiC 涂层 SEM 图像

4. 总结与展望

本案例中，作者用宏微观跨尺度模拟方法对石墨衬底上 CVD SiC 工艺进行了模拟，通过分子动力学模拟得到不同变量下 SiC 晶体生长状态，将分子动力学模拟得到的参数输入到 CFD 中，在宏观尺度下预测反应器内的气体流动和温度分布，从而优化 CVD 效果。同时利用自制反应器批量制备了石墨/碳化硅涂层。跨尺度模拟思想为实现半导体材料的高质量高效生产提供了新的思路。

参考文献：（对应标准案例-148）

Xurui Wang, Hongyan Li et al. Growth and defect formation mechanism of CVD-prepared SiC coatings based on cross-scale simulation. Chemical Engineering Journal 479 (2024) 147652

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA LAMMPS
- MedeA Deposition
- MedeA HT-Launchpad



MedeA 在半导体材料之探测器中的应用

VO₂ 的电子与能带结构研究

1. 研究背景

VO₂ 是一种具有特殊相变性能的功能材料，随着温度的变化，该晶型会发生金属态与绝缘态的可逆变化（Metal-insulator transition, MIT），同时电阻、红外透射率、光电效应等物理性质也会发生突变。这些优异的特性使得 VO₂ 材料在热敏器件，光敏器件，红外探测器等领域有着广阔的应用前景。但是 VO₂ 也是最具争议的材料之一。基于密度泛函的能带理论能够较为准确地揭示其金属态的电学和磁学性质以及处于绝缘态阶段 M1 和 M2 两相的性质。经过数十年的理论发展，目前采用杂化泛函能够更准确地处理电子与电子的相关作用，从而可以更好地描述的 VO₂ 理化性质。

在本案例中，作者通过 **MedeA-VASP** 模块，采用 HSE 杂化泛函计算了 VO₂-rutile 型和 M1、M2 相的电子结构以及前过渡金属氧化物的相关性质，与早期的计算结果相比，采用杂化泛函的计算结果与实验结果更加一致。

2. 计算结果与讨论

VO₂ 在外环境压力下的金属-绝缘体转变过程一直以来都是备受争议和值得研究的课题。其结构相变位的温度位于 340 K。然而驱动相变的原因究竟是什么，始终都没有明确的解释。电子-结构的转变究竟是如何相互影响的，作者在本案例中将会做详细的研究。

VO₂ 材料在高温下呈现的是金属态的 rutile 结构相，经过 MIT 变化，在温度下降的过程中，会逐渐转变成绝缘态的单斜结构 M1 和 M2 两相以及三斜结构的 T 相。当 VO₂ 样品中具有掺杂物或者受到单向压力的情况下，会更多的呈现 M2 相和 T 相结构。其中，在 M2 相中，一部分表现出链状的金属二聚作用，另一部分保留了准一维反铁磁现象。

在早期采用 LDA 或 GGA 泛函计算 VO₂ 时，低温下只算出了 M2 相反铁磁基态结构，而忽略了 M1 相的绝缘带隙现象。虽然这一误差可以通过 LDA+U 的方法校正，但是采用杂化泛函的方法能够很好的处理单斜结构的 VO₂ 绝缘带隙的问题。

在本案例中，作者首先通过 **MedeA-VASP** 计算了 VO₂ 材料金属 rutile 相的分态密度 PDOS（见图 1）。采用 GGA 和 HSE 泛函的两组态密度都包含了 V-3d 和 O-2p 轨道。从图 1 可以看到，电子占据态主要来自 O-2p，而跨越 fermi 能级的电子态主要来自 V-3d。O-2p 和 V-3d 在整个 VO₂ 体系中都有不同程度的重叠。根据八面体晶格场裂分原则，V 3d 在 -0.8 eV~+1.8 eV 区间内表现为 π 键成键方式，而 σ 键成键方式则位于更高能量区间内（图中未画出）。图 1（a）中 GGA 泛函计算的结果与前人的 LDA 计算结果类似。而通过 HSE 杂化泛函计算的 rutile 型 VO₂ 的 O-2p 态密度比 GGA 计算的结果宽 10%，整体能量更稳定了近 1 eV，见图 1（b）。不同的是，V-3d 非占据态密度的宽度几乎扩大了一倍，增加了 1.5 eV，并在 -0.75 eV 处开始出现态密度，见图 1（b）。而在实验中测得 VO₂ 的光电效应主要表现在位于 -1 eV



处的 V-3d 轨道上, 可见采用 HSE 计算的 VO₂ 性质与实验结果更吻合。

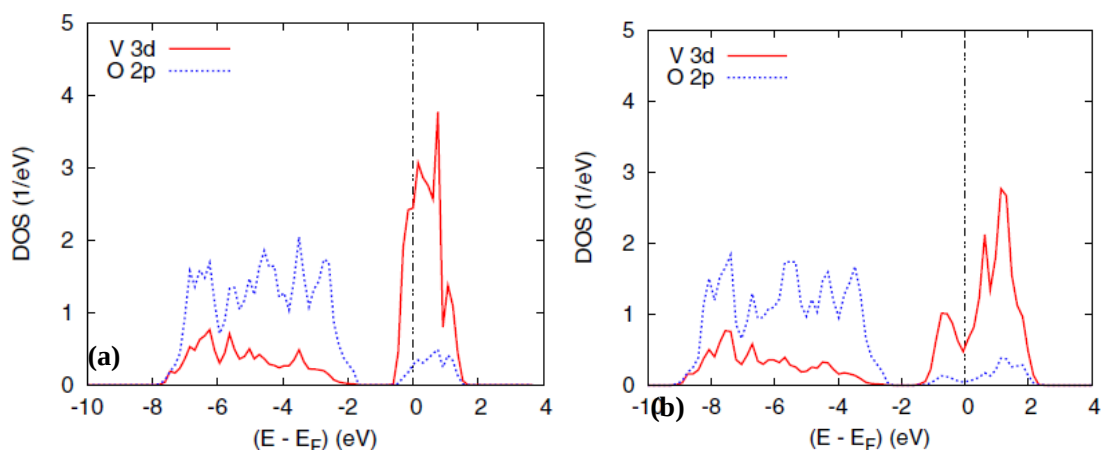


图 1 Rutile 型 VO₂ 材料的态密度。(a)为 GGA 计算结果; (b)为 HSE 计算结果

对于单斜 M1 相的 VO₂, 其分波态密度见图 2。与 rutile 型结果类似, 单斜 M1 的能带主要来自于 V-3d 和 O-2p 轨道, 位于 fermi 能级以下以及 fermi 能级附近。尽管 V-3d 在 fermi 能级处表现出了十分尖锐的态密度形状, 但是采用 GGA 的方法仍然无法表现出单斜相的绝缘带隙的现象, 见图 2 (a)。而图 2 (b) 采用 HSE 计算的 M1 相在 fermi 能级以上则表现出了相关的绝缘带隙现象, 位于 1.1 eV 能级处, 整个 V-3d 与 O-2p 非占据态重叠部分开始出现裂分, 使得绝缘带隙位于 d_{||}能级 (-0.75 eV~0 eV) 和 π^* 空轨道能级 (1 eV~3.2 eV) 之间。此时, d_{||}能级的形状是一个非常尖的峰, 位于带隙中心以下 -0.75 eV 的位置, 与实验中检测得 VO₂ 的光电效应产生的机制完全一致。

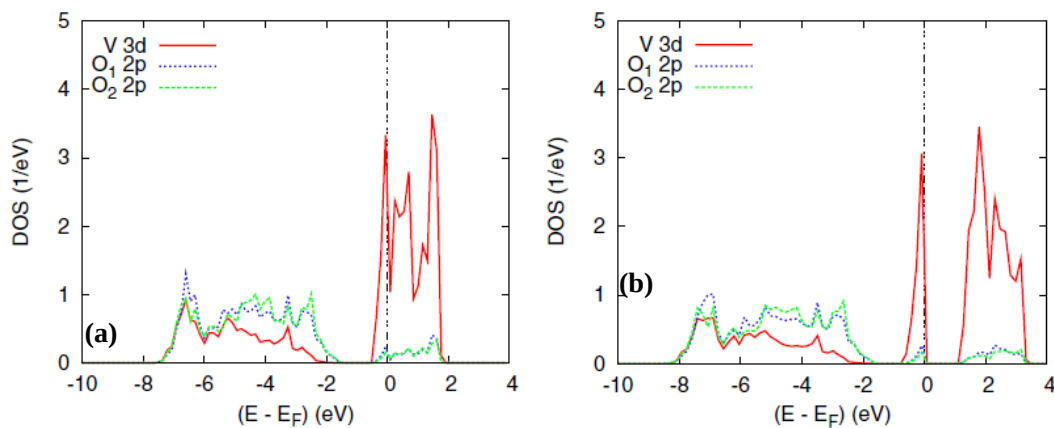


图 2 M1-VO₂ 材料的态密度。(a) 为 GGA 计算结果; (b)为 HSE 计算结果

从图 3 (a) 的能带结构图中也可以反映出, 如果采用 GGA 计算, 位于 -0.5 eV 到 fermi 能级附近的能带结构均表现出半金属态的行为, 即属于 GGA 计算带来的误差。由于 VO₂ 从 rutile 到 M1 的相变化会带来很强烈的轨道转变, 因此在图 3 (b) 中, 采用 HSE 方法就能够计算出了占据态和空轨道的裂分, 与图 2 (b) 相互对应。

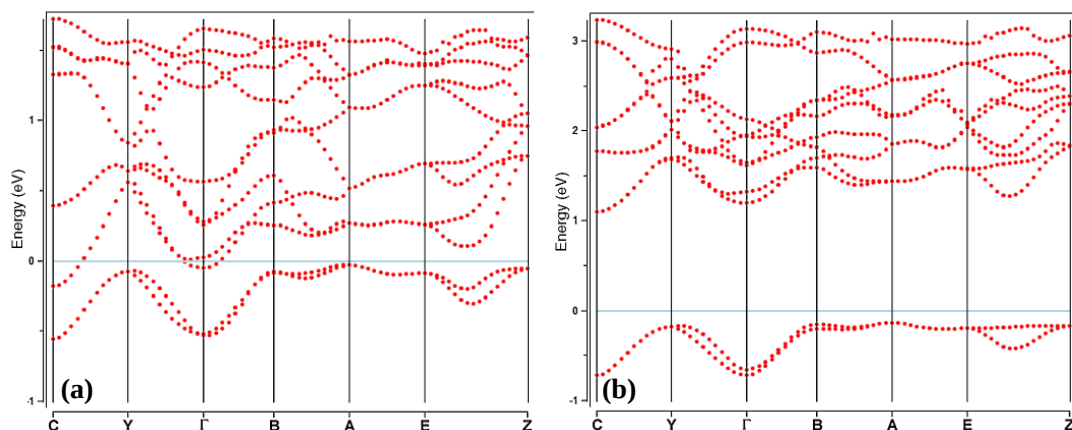


图3 M1-VO₂ 电子能带结构。(a) 为 GGA 计算结果； (b) 为 HSE 计算结果

最后，作者计算了 M2 相 VO₂ 自旋极化反铁磁现象。通过前人 LDA 或者 GGA 泛函计算可知，M2-VO₂ 是反铁磁基态电子结构，局域磁矩约为 0.5 μ_B ，主要由 V-3d $d_{||}$ 态贡献，可是却忽略了 M2 相一部分的绝缘行为。相反，通过 HSE 计算得到 V 原子的磁矩为 1.0 μ_B ，其光学带隙为 1.2 eV，见图 4。通过分析相关的 PDOS 可知，V 原子在反铁磁链结构中具有很强烈的极化现象，而这种极化现象正是 GGA 泛函计算忽略的 V 金属的二聚现象。

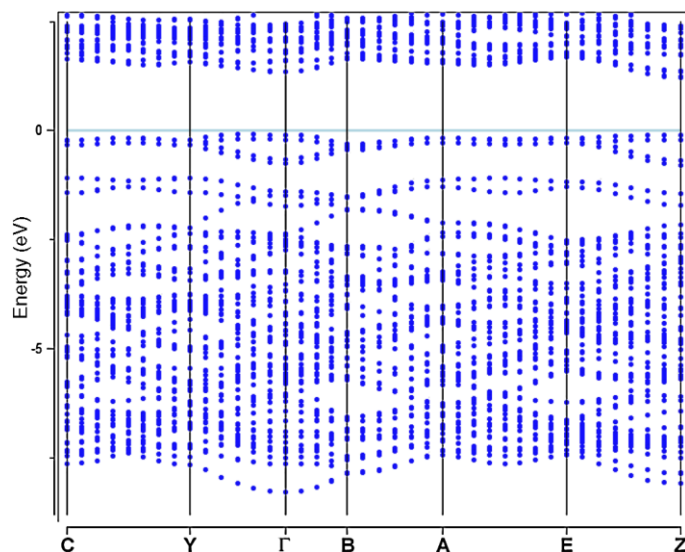


图4 M2-VO₂ 采用 HSE 泛函计算的电子能带结构

3. 总结与展望

基于密度泛函理论可以准确地描述出 VO₂ 材料的金属-绝缘相转换前后的电子结构和相关性质。然而，仅用 LDA 或者 GGA 难以准确计算出 VO₂ 低温相的绝缘行为。因此，在本案例中，作者采用 HSE 杂化泛函准确地描述了低温单斜相 M1 和 M2 精细的电子结构、能带结构和反铁磁现象，从而与实验中产生的光电效应现象对应起来，为实验做出更合理的解释，也为将来研究前过渡金属氧化物的绝缘-金属逆向转变做了很好的铺垫。



参考文献：（对应标准案例-11）

V. Eyert. VO₂: A Novel View from Band Theory. Physical Review Letters. 2011, 107, 016401.

使用 **MedeA** 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-VASP**



MedeA 在半导体材料之探测器中的应用

含氧空位和氢掺杂的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构:

电子性质及界面重构研究

关键词: 氧空位、氢掺杂、界面重构、MedeA VASP、DFT

1. 研究背景

近十几年来, 氧化物异质结结构一直是固体材料研究的热点。多层体系中内部界面和表面会有电子重构现象, 而单一化合物中是没有的。本案例中, 作者采用密度泛函理论方法, 研究了氧空穴和氢掺杂对 LaAlO_3 (LAO)、 SrTiO_3 (STO) 和 LAO/STO 异质结结构表面和内部界面处的电子性质。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中 **InfoMaticA** 搜索了 LaAlO_3 和 SrTiO_3 结构, 随后采用 **Supercell Builder** 分别创建了 2×1 、 2×2 、 3×3 超晶胞, 接着采用 **MedeA-VASP** 模块中采用密度泛函 DFT 的方法, 对体系进行结构优化, 采用 PAW 赝势、截断能 400eV; LaAlO_3 和 SrTiO_3 中 La 4f 和 Ti 3d 轨道分别加 U 为: $U-J=8\text{eV}$; $U-J=2\text{eV}$; LaAlO_3 和 SrTiO_3 2×2 超胞结构优化 K 点采用 $5 \times 5 \times 1$, 2×1 超胞 K 点采用 $3 \times 6 \times 1$; 2×2 超胞 K 点采用 $3 \times 3 \times 1$; 电子性质计算 K 点采用 $4 \times 4 \times 1$ 。

3. 结果与讨论

3.1 LaAlO_3 slab

作者采用 **MedeA-VASP** 模块优化 LaAlO_3 板层及相同板层具有氧空位或氢掺杂的多种结构, 并计算了不同体系的电子态密度, 见图 1 和 2。 LaAlO_3 块体材料表现为绝缘体, 由 $\text{O}2\text{p}$ 和 $\text{La}5\text{d}$ 态间巨大的分离导致。但以 (AlO_2) 为终端的 LaAlO_3 板层 DOS 图显示, 虽然保留了体相中 $\text{O}2\text{p}$ 和 $\text{La}5\text{d}$ 态之间的分离, 但仍有少量未被占据的 $\text{O}2\text{p}$ 态显示出金属行为, 如图 2(a)。但当氧空穴和氢掺杂引入到此板层中后, $\text{O}2\text{p}$ 未占据态被填满, 则又表现为明显的绝缘体, 如图 2(b)-(e)。因此, 对于 LaAlO_3 板层, 氧空穴和氢掺杂抑制了板层的导电性, 维持了绝缘性。

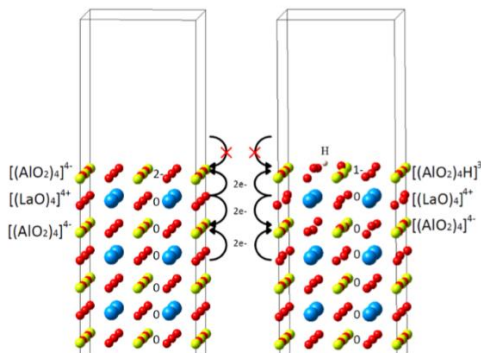
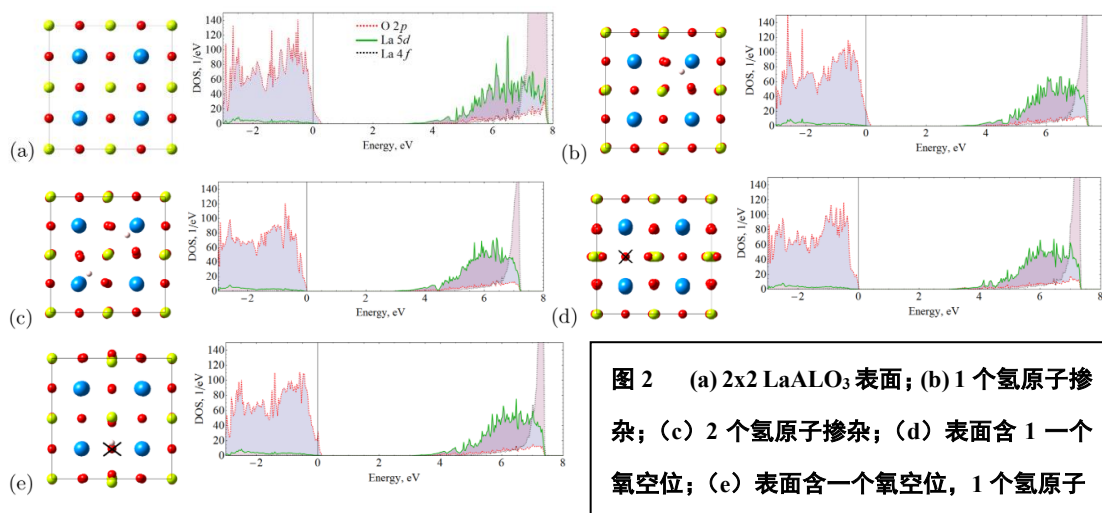
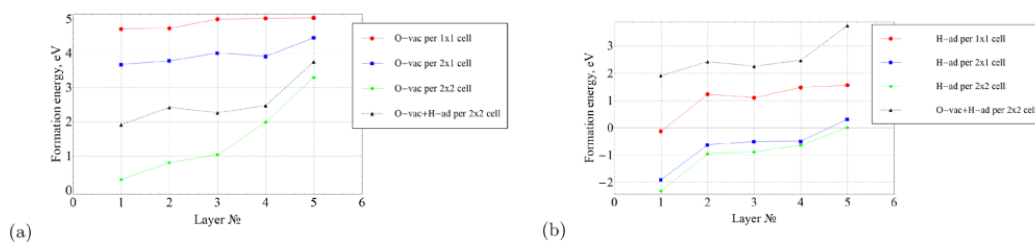


图 1 LaAlO_3 板层离子层示意图。左: 干净表面; 右: (2×2) 表面掺杂 1 个 H 原子。表面终端为 (AlO_2) 。

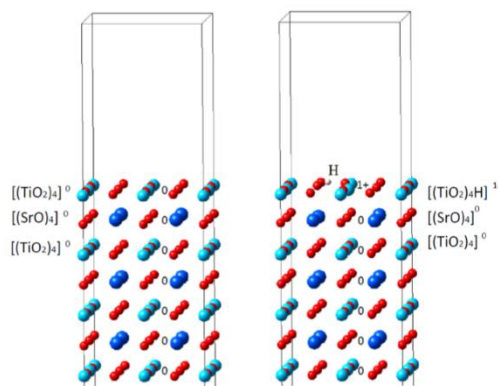


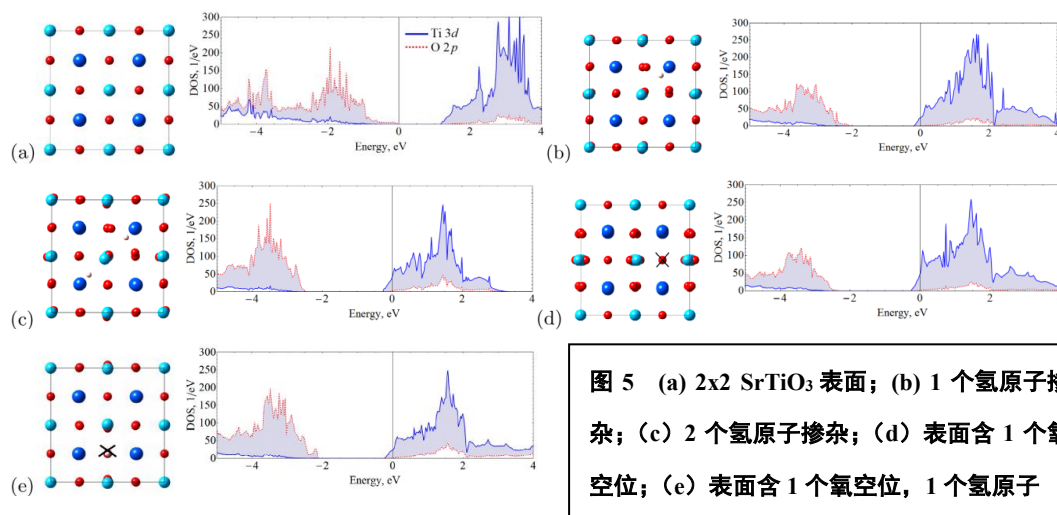
作者还采用了 **MedeA-VASP** 对不同浓度的氧空位和氢原子掺杂的体系进行了缺陷形成能计算, 见图 3。结果发现随着空穴/掺杂位于板层层数的增加, 形成能随之增大; 随着空穴/掺杂的浓度增加, 形成能也随之增大。



3.2 SrTiO₃ slab

SrTiO₃ 块体材料与 LaAlO₃ 一样是绝缘体, 带隙 3.2 eV。与 LaAlO₃ 研究相同, 作者采用 **MedeA-VASP** 模块优化 SrAlO₃ 板层及相同板层具有氧空位或氢掺杂的多种结构, 并计算了不同体系的电子态密度, 见图 4 和 5。与 LaAlO₃ 相比, SrTiO₃ slab 是一个带隙约为 1eV 的绝缘体, 与体相 SrTiO₃ 相比, 即使 Ti 3d 轨道加相同 U 值, 仍差别很大, 减小 2eV, 见图 5 (a)。图 5 (b) - (e) 显示了空位/掺杂结构中电子性质的变化, 结果发现由于 SrTiO₃ 板层以(TiO₂)为终端, 每层呈中性, 如图 4。各种缺陷会引起原子弛豫和费米能量的急剧上升, 导致电子性质变化较大。





作者同样也计算了不同浓度的氧空位和氢原子掺杂体系的形成能。结果发现氢掺杂情况与 LaAlO_3 情况相同。对于氧空位, 形成能随层数变化并不大。

3.3 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ slab

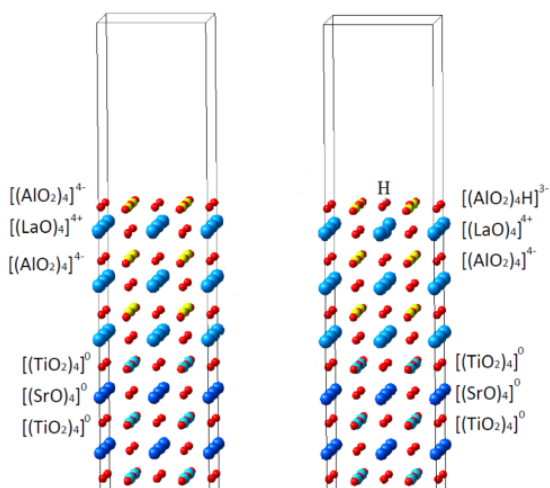


图 6 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构离子层示意图

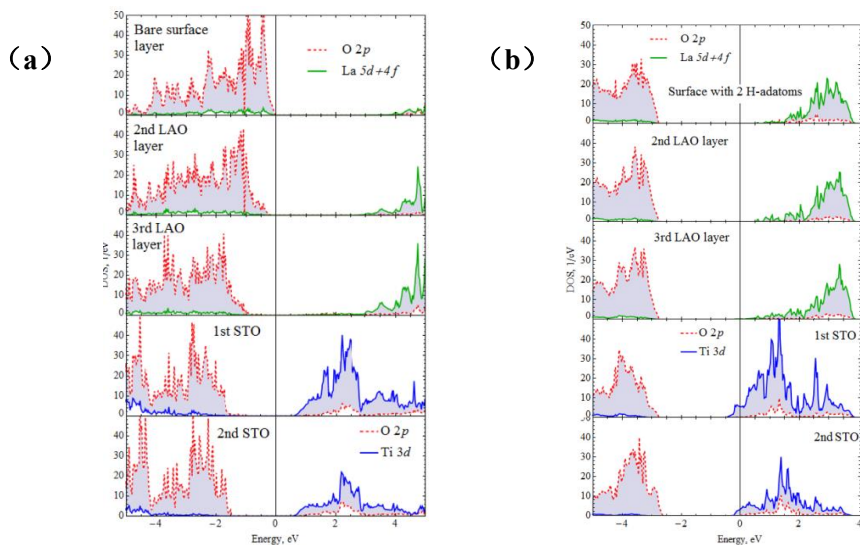


图 7 (a) 2×2 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构 DOS; (b) 含 2 个氢原子掺杂体系 DOS



作者进一步研究不同浓度的掺杂对 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结各结构的影响，见图 6。 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结结构及含有两个氢原子体系的态密度，见图 7。对于氢掺杂之后，异质结结构在界面处都产生了金属导电性，适当的掺杂使 LAO 表面仍呈现出绝缘性。接着，作者同样也计算了不同浓度和不同层数的氧空位和氢掺杂的形成能。结果发现对于氢掺杂体系，表面的掺杂形成能最小，随着 LAO 层数增加，表面氢掺杂的形成能明显降低。对于氧空穴体系，当氧空穴浓度达到一定程度时，界面处的氧空穴形成能具有极小值。

4. 结论

综上，作者通过第一性原理计算研究表明氧空位和氢掺杂都会导致电子型掺杂，在 SrTiO_3 及 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结中会产生金属导电性，而适当的掺杂会抑制 LaAlO_3 板层导电性的产生。通过此次研究，我们发现 LAO/STO 异质结能很好的制备电子器件。这为我们日后对 LAO/STO 材料进行更深层次的研究给出一定理论依据。

参考文献：（对应标准案例-43）

I I Piyanzina, V Eyert, Yu V Lysogorskiy, D A Tayurskii, T Kopp. Oxygen vacancies and hydrogen doping in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures: electronic properties and impact on surface and interface reconstruction. J Phys.:Condens. Matter 31(2019) 295601

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之探测器中的应用

用于紫外线光电探测器的合金氧化物 $(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 的研究

关键词: AlInGaO, 能带性质, 有效质量, MedeA VASP, MedeA Electronics

1. 案例背景

近年来, 单斜晶系氧化镓 ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) 因其宽带隙特性在大功率场效应晶体管 (FET), 紫外 (UV) 光电探测器等技术应用领域中引起了广泛关注。最近虽然已经报道了由 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 构建的三元合金如 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$, 但还没有关于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基四元合金材料的文献。目前对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基合金材料的性能了解仍有限, 而基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 四元合金材料光电性能的研究对于挖掘其在器件中的潜在应用至关重要。本案例首次研究了 $\beta\text{-(Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金的电子性质, 讨论 Al 和 In 原子含量对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 四元合金的电子能带结构、晶格常数, 有效质量的影响。

2. 建模与性质计算

作者先通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 数据库搜索单斜晶系氧化镓 ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)。然后通过 **Supercell Builder** 创建 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 超晶胞, 采用 **Random Substitutions** 随即取代工具, 将 Al 和 In 原子按一定比例替换 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 超晶胞中 Ga 原子获得 $\beta\text{-(Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金。接着, 作者使用 **MedeA-VASP** 模块计算了 Al 含量 (x) 和 In 含量 (y) 高达 18.75% 的 $\beta\text{-(Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金的几何结构和电子性质, 采用 **MedeA-Electronics** 模块计算了有效质量。

3. 结果分析

3.1 几何结构



作者利用建模工具 **Random Substitutions** 构建 $\beta-(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金时, 所有被取代的 Ga 原子都是位于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体结构中形成能更低的八面体位置, 如图 1 所示。此外由于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 合金中会出现相分离问题, 本案例研究中不考虑具有高稀释含量的 $\beta-(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金。随后作者采用 **MedeA-VASP** 模块优化不同含量的合金结构, 用于接下来的电子性质计算和分析。

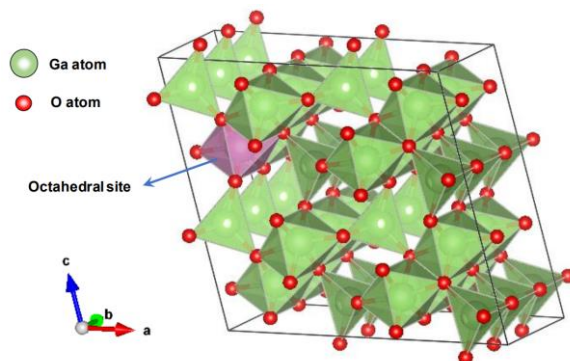


图 1 Al/In 原子替位 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 超晶胞的 Ga 原子, 得到 Al/In 含量不同的 $\beta-(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金

3.2 性质分析

根据 DFT 计算得到不同 Al/In 含量合金的能带性质, 所有合金均表现出间接带隙特征的能带结构, 与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 一致。合金的导带底始终位于布里渊区的 Γ 点, 而价带顶不在 Γ 点。当 In 的含量等于或高于 Al 的含量时, 价带顶从 $\Gamma\text{-Z}$ 方向移动到 $\Gamma\text{-Y}$ 方向, 即杂质不仅会影响导带, 还有价带位置。图 2 是 x 和 y 等于 6.25% 的 $\beta-(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金能带结构。

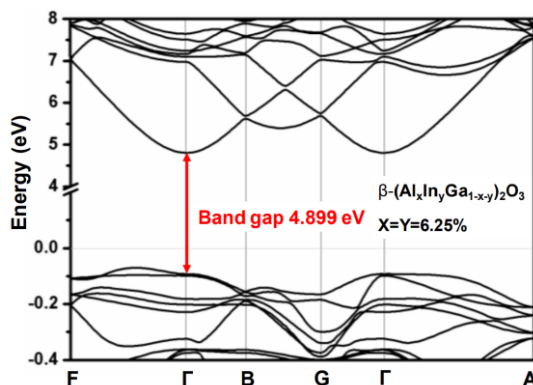


图 2 第一性原理计算出 x 和 y 等于 6.25% 的 $\beta-(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金能带结构



同时作者研究了 x 和 y 为 0% 至 18.75% 的 $\beta-(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金带隙与 Al 和 In 含量的关系, 如图 3 所示。当 x 和 y 低于 12.5% 时, 合金的带隙与杂质含量之间具有大致的线性关系, 而当 x 和 y 超过 12.5% 时, 由于杂质含量相对较高导致晶体结构变形, 曲线发生了弯折。此外当 Al 含量从 0% 增加到 18.75% 时, $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 的直接带隙从 4.835eV 增加到 5.171eV。当 In 含量上升到 18.75% 时, $\beta-(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 合金的含量从 4.835eV 降低到 4.432eV。故, Al 的掺入倾向于增大带隙, 而 In 反之。

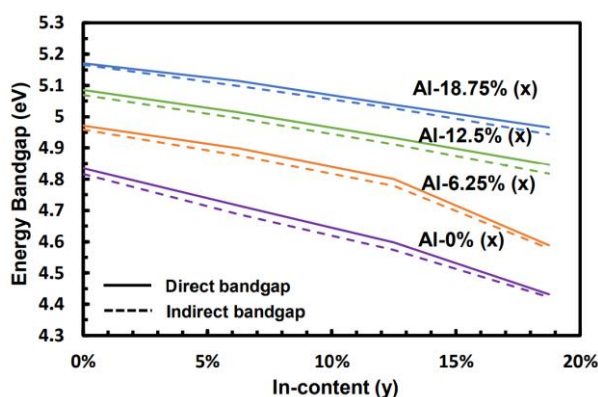


图 3 $\beta-(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金的带隙随 Al 和 In 含量的变化

最后, 作者采用了 **MedeA-Electronics** 模块计算了不同方向上合金电子的平均有效质量, 如图 4 所示。合金的电子有效质量值在 $0.22 \sim 0.28m_0$ 之间, 这与现有关于 $\beta-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 的报道相吻合。另外, $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 合金具有比 $\beta-(\text{In}_y\text{Ga}_{1-y})_2\text{O}_3$ 合金更大的有效质量值, 且合金的有效质量随着 In 含量增加而降低。所以, Al 和 In 原子能显著调节 $\beta-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 的电子有效质量。这一发现对于在探索紫外光电探测器应用中提高设备灵敏度具有重要意义。另外, 作者对 $\beta-(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ 合金的晶格参数进行了研究和分析, 指出掺入 Al 和 In 将分别减小和增大合金的晶格常数。因此, 通过适当调整 Al 和 In 的含量, 可以在设计四元氧化物合金的能带结构的同时也满足与其氧化物合金晶格匹配的条件。

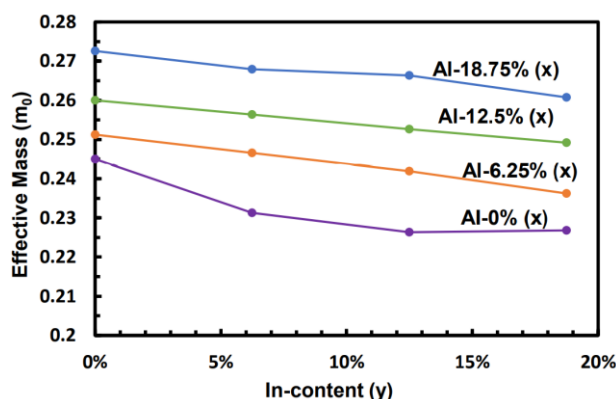


图 4 Al 和 In 含量高达 18.75%的 β -($\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}$) $_2\text{O}_3$ 合金的有效质量

4 . 总结

作者采用 **MedeA-VASP** 和 **MedeA-Electronics** 模块对 Al 和 In 含量在 0-18.75%的四元 β -($\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}$) $_2\text{O}_3$ 合金的电子性质进行计算。当 Al 和 In 含量在 0%-18.75%之间变化时, 合金的能带结构表现出间接带隙特性, 其带隙能量为 5.171 eV 至 4.432 eV。本案例首次提出了 Al/In 含量对四元 β -($\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}$) $_2\text{O}_3$ 合金带隙和有效质量的影响, 其结果对于设计氧化物材料的器件建模和仿真至关重要。同时, 合金带隙能量对应波长在 240-280nm 的区域, 表明 β -($\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}$) $_2\text{O}_3$ 合金在实现晶格匹配的深紫外光电探测器的巨大应用潜力。

参考文献：（对应标准案例-60）

Xiaoli Liu and Chee-Keong Tan, 2019 IEEE Photonics Conference (IPC)

使用 MedeA 模块：

- MedeA-InfoMaticA
- MedeA-VASP
- MedeA-Electronics



MedeA 在半导体材料之电子器件中的应用

存储介质 AuF 固态化合物高压反歧化反应的研究

1. 研究背景

金属氟化物具有离子性强，带隙宽，声子能量低，电子云扩展效应小的特点而有利于于光能的储存、传递和转换，常被用作存储介质。AuF 由于具有独特的结构和特性，作为功能材料倍受关注，其电学性质、磁学性质和光学性质得到了广泛的应用。一直以来，研究者对过渡金属化学性质的研究始终保有浓厚的兴趣。对于 IB 族这类过渡金属而言，由于其 5d 价电子不稳定，大多数过渡金属元素呈现较高的氧化态，通常有+3 和+5 价态。但 Au 元素却十分特殊，由于 Au 是闭壳层电子结构 ($d^{10}s^0$)，因此 Au 元素通常显低价态。然而+1 价态的 Au 又非常不稳定，会歧化为+3 和 0 价。到目前为止，最简单的 Au 的氟化物 AuF 固态合成技术依然不够成熟。由于 AuF 仅在气相中存在很短时间，因此固态 AuF 的合成依然是研究的重点。

2. 结果与讨论

在本案例中，作者通过立方结构 NaCl (C1)，CsCl (C2) 和四角形结构 AuCl (T1)，AuI (T2) 的模型来考虑 AuF 的构型，作者通过 MedeA 的 Supercell builder 构建了 AuF 的模型，并且通过 MedeA-VASP 以及 MedeA-Phonon 模块计算了不同结构 AuF 的几何性质、热化学性质以及电子输运性质，从而筛选出了最为稳定的 AuF 结构，并提出了 AuF 高压反歧化合成路线。

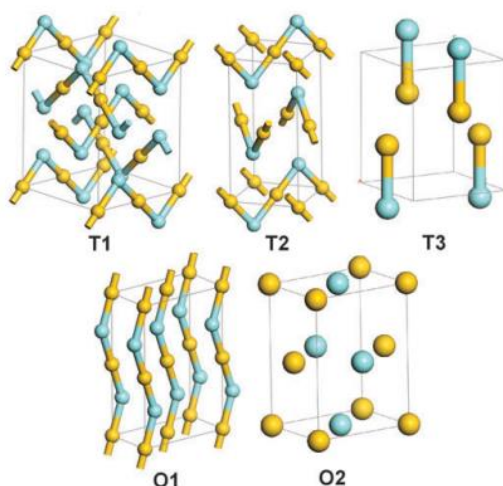


图 1 5GPa 下，AuF 的五种不同多晶结构。T1, AuCl 类型 ($I4_1/amd$, $Z=8$); T2, AuI 类型($P4_2/ncm$, $Z=4$), 以及本案例中出现的三个新类型：四角形 T3($P4/nmm$, $Z=2$); 正交晶型 O1($Cmcm$, $Z=4$)和 O2($Cmmm$, $Z=2$)。Au-金色; F-蓝色。



T1 和 T2 结构中, 金的配位数为 2, 其结构稳定性为: $T2 < T1$ (见表 1)。但是经 **MedeA-Phonon** 计算, 这两个结构在 Γ 点都出现了不止一个声子虚频 (见表 2)。这就说明, 这类高对称结构在高压下是非常不稳定的。

表 1 几何结构优化

Structure	Enthalpy /eV	Unit cell vectors /Å	Au(x,y,z)	F(x,y,z)
C1 (Fm-3m)	-1577.79	a = 4.999	0.0 0.0 0.0	0.5 0.5 0.5
C2 (Pm-3m)	-1578.03	a = 3.035	0.0 0.0 0.0	0.5 0.5 0.5
T1 (I4 ₁ /amd)	-1578.27	a = 6.124 c = 7.711	0.0 0.0 0.0	0.0 0.25 0.192
T2 (P4 ₂ /ncm)	-1578.21	a = 4.078 c = 8.430	0.0 0.0 0.0	0.25 0.25 0.187

表 2 T1 和 T2 结构的声子虚频 (15GPa)

Structure	Imaginary phonons /cm ⁻¹
T1	-35; -27; -1*
T2	-169; -2*

于是, 作者根据声子震动结果, 将 AuF 再进行结构设计 with 优化, 得出了其他三种衍生结构 T3, O1 和 O2 (见图 1)。经过热力学计算, AuF 的化学焓明显减小 (见图 2, T3, O1 和 O2)。重复结构优化, 直到最终得到声子震动都为实频的 AuF 结构。

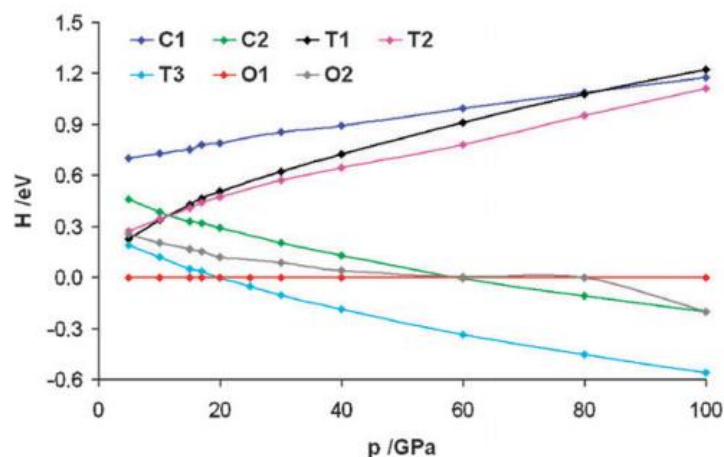


图 2 AuF 中每个原子的化学焓 (H/eV) 与压力 (p/GPa) 的对应关系。O1 结构作为能量参考 0 点。在 20GPa 下, O1 转变成 T3 相。

从图 2 可知, 5 GPa 下, O1 是 AuF 最稳定的构型。在压力升高到 20 GPa 的过程中, O1 结构占了很大比重, 当压力再增加时, O1 将会转变为 T3。

O1 在 5 GPa 下呈现了无限的一维 AuF 链结构 (见图 1)。AuF 也因此具有聚合物的特



性，形成了线性[AuF₂]的哑铃结构，并共用一个 F 原子。在 F 原子桥位，高分子链呈现出弯折构型，使得 AuFAu 的角度呈现 143 °。而我们从 T3 结构可以发现，T3 在每个孤立的[AuF]单元中间还存在一个分子的空间大小，让[AuF]通过 Au...F 的方式相互连接。因此，通过 O1 和 T3 这两个结构的类比可知，T3 结构的[AuF]单元可能是从 O1 结构的[AuF_{2/2}]_∞链通过 Peierls 扭转演变而来的。当压力高于 20 GPa 时，T3 在平面空间变得更加紧凑，使得 Au-Au 分离趋势逐渐减弱而显现[Au]层折叠结构（见图 3）。

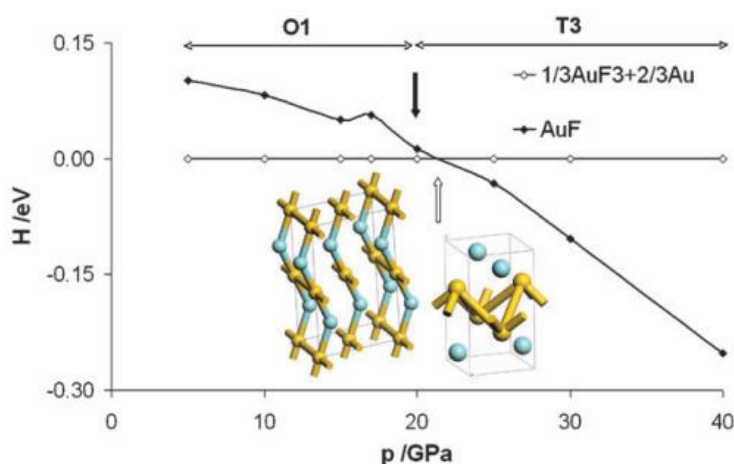


图 3 AuF 的化学焓随着压力变化的曲线图。AuF（实菱形线）在 20 GPa 时为 O1 构型（实箭头）。以 $1/3\text{AuF}_3 + 2/3\text{Au}$ 混合相的化学焓作为能量参考 0 点（空菱形线），反歧化反应出现在 22GPa（虚箭头）。插图 O1 和 T3 在 20GPa 时的结构。

通过图 4 对 AuF 材料 O1 构型在 5 GPa 下的电子能带结构和电子态密度分析可知，O1 结构呈现了金属态，在费米能级附近出现了连续的能带分布。

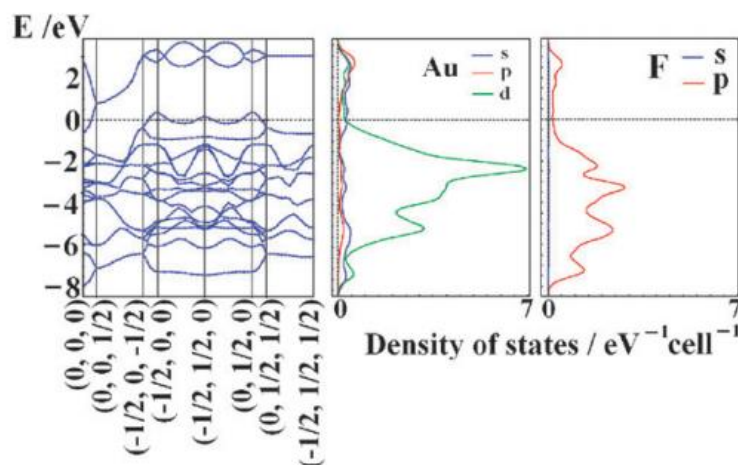


图 4 AuF 材料 O1 构型的能带结构以及 AuF 中 Au 原子和 F 原子对态密度的贡献。

F (s, p 轨道)，Au (s, p, d 轨道)

进一步分析费米面发现，穿越费米水平面处的两条能带分别靠近 Γ 点（能带 19）和 T, Y, X, U 点（能带 18）。（见图 5）

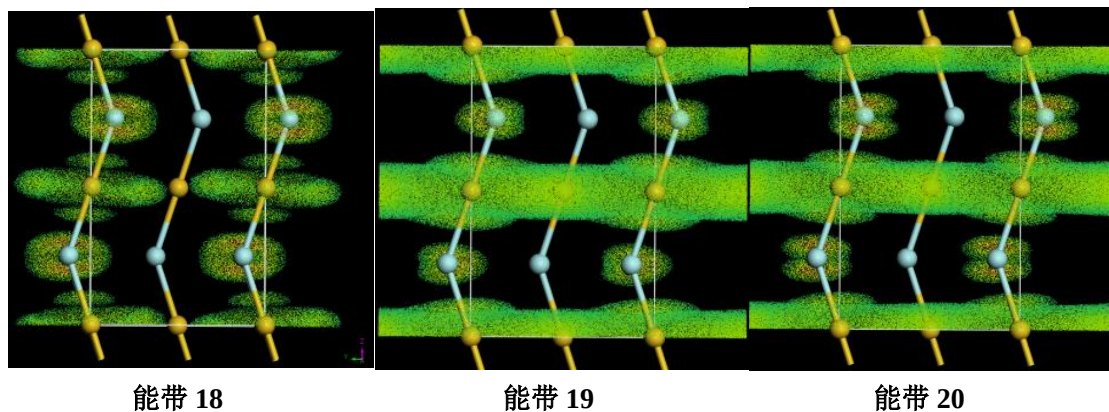


图5 5 GPa 下, O1 结构的电子密度积分。NO.18 (-1.990 eV ~ +0.358 eV), NO.19 (0.674 eV ~ +3.064 eV) 以及 NO.20 (+0.786 eV ~ +3.707 eV)。NO.18 和 NO.19 穿过了费米水平面。(显示密度为: 0.02 eV/Å³)

能带 18 主要由 Au 的 s 和 d(z²)轨道以及 F 的 p 轨道贡献的, 其电荷密度的传播沿着 [AuF_{2/2}]_∞链结构。能带 19 具有很宽广的分散度, 其中 Au 的原子轨道沿着垂直于[AuF_{2/2}]_∞链的方向分散, 且具有明显的相互重叠。经计算, F 原子的电荷在 5GPa 下只有 -0.40 e, 比 AgF₂ (-0.50 e) 的电负性还小, 意味着 Au₍₀₎-F 键与众不同的价带结构。

作者还计算了 5 GPa 下 O1 结构的声子分散曲线和声子态密度 (见图 6), Au...F 伸缩模式的最高频出现在 407-498 cm⁻¹ 处, 确定了 5 GPa 下 Au-F 键的存在形式为共价键。

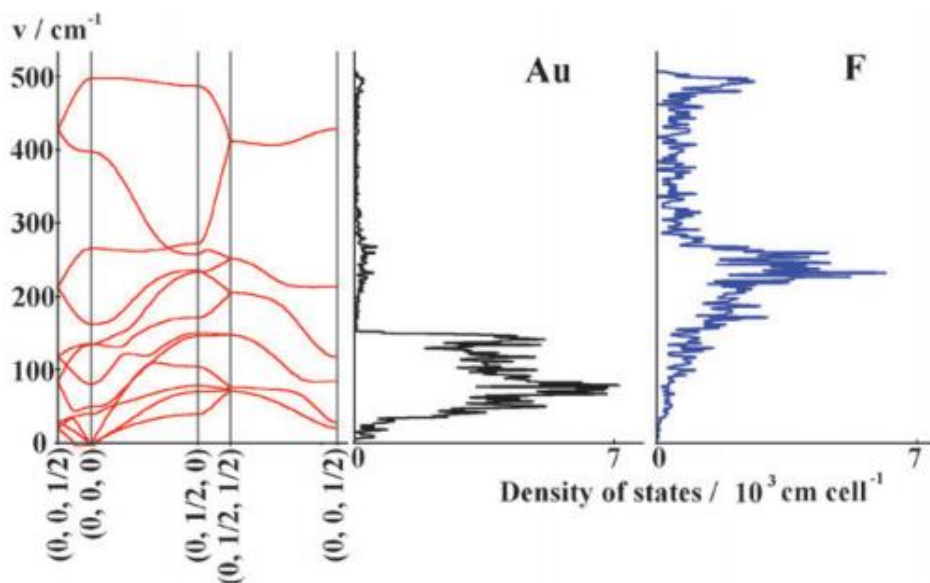
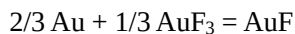


图6 AuF 的 O1 结构声子分散曲线和声子态密度

通过以上理化性质的分析可知, O1 结构是 AuF 在较低压力下 (5-20 GPa) 存在的最低焓值的结构。那么, AuF 是怎么合成的呢? 作者又进一步给出了合成反应路径, 其最简单的合成反应是将 Au 单质和 AuF₃ 反歧化:



然而通过图 3 可知, 在 5 GPa 的压力下, 反歧化的反应焓变是正值, 这就表明 AuF 在



同样条件下会再度发生歧化反应，并不利于 AuF 的合成。直到压力增大到 22 GPa 的高压时，反歧化反应的逆过程便会得到抑制（见图 3），有利于形成更稳定 T3 结构的 AuF 材料。

3. 结论与展望

本案例中，作者通过对 AuF 多个不同相变结构的计算以及性质预测，发现 AuF 固态化合物可以通过 Au(0) 和 Au(+3) 在高于 22 GPa 的条件下通过反歧化反应来实现。在起初的低压条件下，反应过程中还存在着亚稳态 O1 型 AuF 晶相。

研制新型功能材料是材料学的目标，金属氟化物的开发和利用也必将朝着这个目标努力。通过对氟化物的开发，研制出的新型液晶显示器、半导体和电容器必将给电子工业带来一次新的革命；通过实验结合理论计算，对于过渡金属氟化物材料的设计与合成也必将带来新的突破。

参考文献：（对应标准案例-7）

Dominik Kurzydłowski and Wojciech Grochala. Elusive AuF in the solid state as accessed via high pressure comproportionation, Chemistry Communication, 2008, 1073-1075

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-VASP**
- **MedeA -Phonon**



MedeA 在半导体材料之电子器件中的应用

CMOS 夹层模型 Si-HfO₂-W 功函数变化的研究

1. 研究背景

随着科学技术的发展，电脑 CPU 芯片和存储介质已经越来越微型化，因此对于制作电子器件的材料要求也越来越高。高介电常数的氧化物材料 HfO₂ 在电子感光器件中具有很广泛的应用。近年来，一些新型的层状介电材料具有更高灵敏的金属栅门。这类金属栅门的功函数需要同 nMOS 和 pMOS 堆叠层的电子特性相吻合。本案例中，作者通过第一性原理，详细研究了功函数变化对 CMOS 材料的结构效应以及化学性能变化的影响。

2. 建模与计算结果

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **Surface Builder** 工具分别构建了 Si, HfO₂ 和 W 的表面结构。再通过 **MedeA-Interface Builder** 构建了 Si-HfO₂-W 的界面结构。

CMOS 界面堆叠模型分别由 Si(001)和 W(100)两个表面构建，然后在 Si 和 W 两个表面中间创建一定的间隙，用于填充晶型 HfO₂。经过在外界高温模拟的条件下，Hf 和 O 原子逐渐发现重构，形成一定的无定型结构。最终，通过第一性原理方法，将原子位置做弛豫优化。待结构优化好后，将 Si/HfO₂ 界面中其中一个 Hf 原子从界面中移除，来创建空穴结构，并弛豫剩下的其他原子。

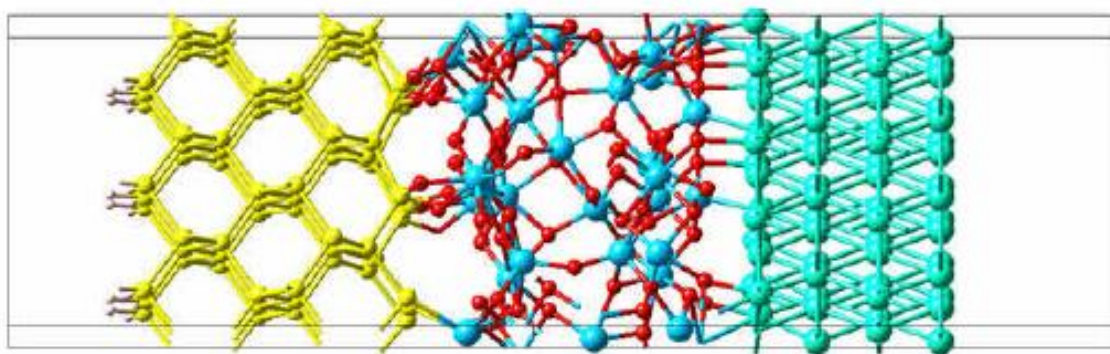


图 1 Si-HfO₂-W 界面模型 (Si-黄色, Hf-蓝色, O-红色, W-蓝绿色)

作者通过 **MedeA-VASP** 对 CMOS 表面做优化，并计算了化学配比的 Si-HfO₂-W 界面的功函数。

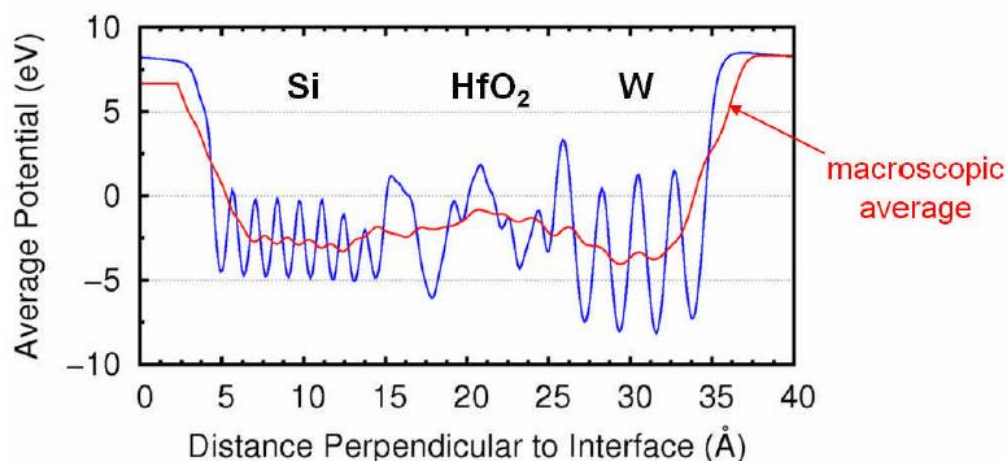


图 2 蓝色曲线表示垂直于界面的介电函数，红色曲线表示了平滑势能的“宏观平均”介电函数

本案例中，作者通过第一性原理量子力学计算，得出了与电子分布和原子几何结构相关的静电势等性质。在界面体系中，作者同时也考虑了 Hf 空穴的影响。经过计算，Si/HfO₂ 界面的 Hf 空穴浓度为 1.2 个空穴每平方纳米，因此引起了金属 W 层功函数的增加，相比 Si 层，高出了 500meV。这一结果可由沿着界面层堆叠方向的静电势分析获得。

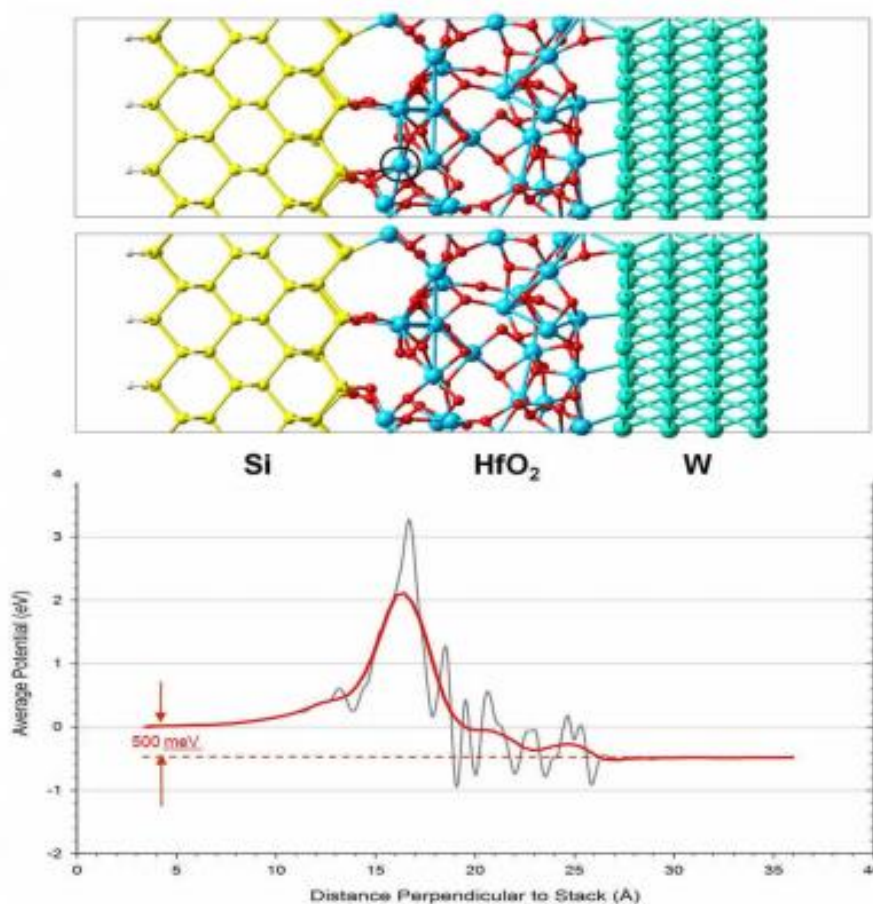


图 3 Si/HfO₂ 界面 Hf 空穴对 Si 基底相关的金属功函数影响。



3. 总结与展望

微电子器件诸如 CMOS 门堆叠层已经越来越趋近于微型化的设计，并能用第一性原理量子力学计算其相关电子性质。因此，由原子尺度的界面模型结合精确第一性原理方法可以获得材料结构与化学性质相关性的重要信息，比如功函数。这样能有助于解释实验现象，并对工艺参数给出更好的指导作用。

参考文献：（对应标准案例-18）

Modeling work function changes in CMOS stacks containing HfO₂ high-k dielectrics

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-Interface Builder**
- **MedeA-VASP**



MedeA 在半导体材料之石墨烯电子器件中的应用

N、B 掺杂石墨烯纳米层电学及光学性质的第一性原理研究

1. 研究背景

近几年，石墨烯作为纳米级的电子器件在材料科学领域广受欢迎。石墨烯内部 C 原子的成键方式为 sp^2 杂化，进而构成连续的二维层状网络结构。因此其能带结构的图像在 fermi 能级附近 (E_f) 并无明显的禁带 (E_g)。然而，在电子器件应用中，包括像石墨烯这样的材料，是需要一定的禁带存在，比如最常见的半导体这类材料。在实际应用中，我们可以通过在石墨烯内部引入不同的杂原子，或者构造成不同的拓扑形变，比如波纹，来构造一定的禁带。

B 和 N 是应用于石墨烯结构中最优、最自然的一类掺杂元素。最主要的一个原因是 B、N 的原子半径与 C 原子接近，因此当有杂原子掺入的时候，其晶格形成能很小。而且，如果用 B 和 N 原子共掺杂，整个体系将依然保持等电子特性。从电子的能带结构上也可以看出，当有 B、N 原子共掺杂时，在 E_f 能级附近会明显的出现禁带。而且，最邻近的 B-N 原子对由于有更小的缺陷形成能，因此该掺杂结构优化出的石墨烯是最稳定的。于此同时，B、N 原子的不同的取代掺杂位置对于石墨烯晶格结构的稳定性以及相关的电子结构都有着非常重要的作用。在本案例中，作者将通过第一性原理 DFT 对 B 掺杂 (BG)、N 掺杂 (NG) N-B 共掺杂 (NBG) 在不同的取代掺杂位置，不同的掺杂浓度，掺杂比例对于石墨烯的电子结构以及光学性质的影响做了详细的探究。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中 **InformaticA** 数据库检索到了石墨烯的结构，在本案例中，石墨烯体系的模型为双层 C 原子层的超晶胞，石墨烯结构中一共有 32 个 C 原子，层间距为 $16\text{\AA}$ 以消除层间作用，并在不同的取代位置进行 B、N、N-B 对的掺杂。对于 NG 和 BG 掺杂结构来说，掺杂的浓度达到了 18.75%，即在 32 个原子中有 6 个 N 原子或者 B 原子掺杂。对于 N-G 掺杂对的结构来说，掺杂的浓度达到了 31.25%，即有 5 对 B-N 原子对掺杂在 32 个 C 原子中。然后，作者采用 **MedeA-VASP** 模块三类体系的电子结构和光学性质做了进一步探究。

3. 结果与讨论

3.1 电子性质

石墨烯本身的电子能带结构的禁带宽度为 0eV ，并且在 E_f 能级附近具有线性色散的特



征。然而，当引入外加的杂离子时，石墨烯的电子结构会发生明显的变化，尤其是电子态密度。在图 1 中，展示了由 N、B 和 N-B 对修饰的石墨烯材料的几何结构。图一的上部分为几何结构，下部分展示了相关结构对应的电子总态密度（TDOS）。图 1（a）代表了纯石墨烯结构以及 TDOS 分析。图 1（b）和图 1（c）分别代表了 12.5% 的掺杂量的 NG 和 BG 体系。在这两个体系中，可以明显的看到在整个电子态密度上出现了一定的禁带宽度。不同的是，掺杂 N 的 NG 体系的禁带位置 E_g 在 fermi 能级 E_f 的下方；而掺杂 B 的 BG 体系的禁带位置 E_g 在 fermi 能级 E_f 的上方。图 1（d）展示了 25% 掺杂量的 NBG 体系和相关的电子态密度。有趣的是：以 NBG 的掺杂方式出现的禁带出现在了 E_f 能级的附近，其价带紧靠住了 fermi 能级。这是由于 N-B 对的共掺杂是等电子的，因此不会太偏离 fermi 能级。从图 1 可以明显看出，相比 N 原子掺杂，B 原子掺杂以及 N-B 对共掺杂的体系，其禁带宽度比较明显。于此同时，作者发现，三类不同掺杂体系的 E_g 大小同掺杂浓度密切相关。在图 2 中，比较了禁带宽度 E_g 值与不同掺杂浓度的关系。禁带宽度 E_g 随着掺杂浓度的增大而增大。有意思的是：在掺杂浓度到达 16% 之前，B 掺杂和 N 掺杂对于石墨烯体系的 E_g 贡献相同，说明与掺杂的是何种元素并无太大关系。而与 NG 和 BG 体系不同的是，N-B 共掺杂的石墨烯体系， E_g 带宽的增加比较缓慢。而且，不论是哪种掺杂的石墨烯体系， E_g 同掺杂浓度的变化都呈现出了很好的线性关系。

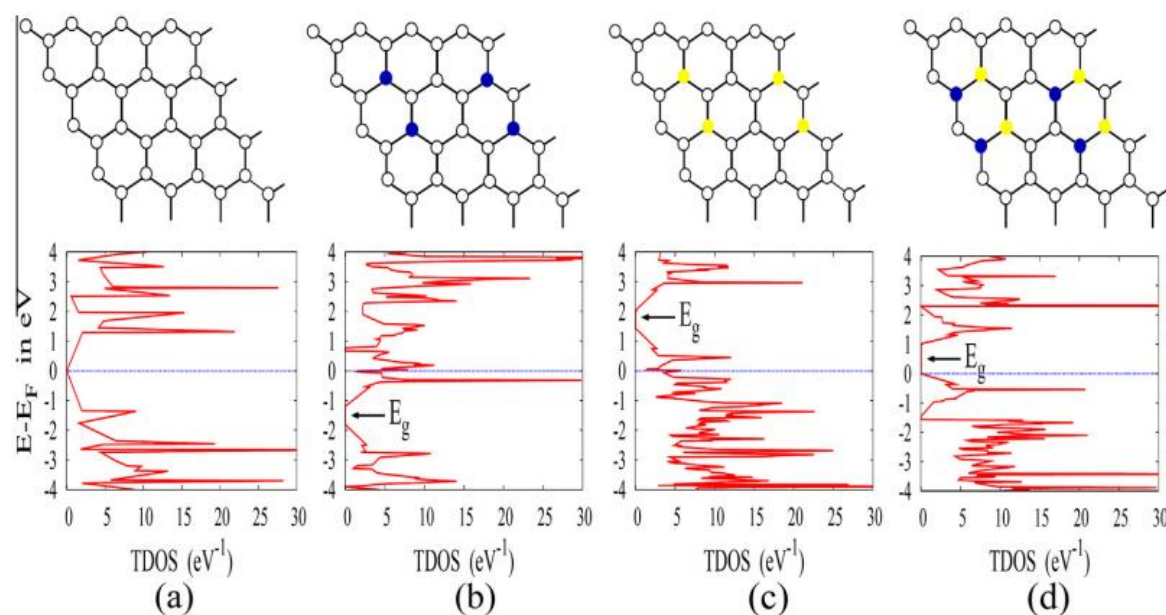


图 1 石墨烯以及杂原子修饰的石墨烯结构，以及相关的 TDOS 态密度。（a）石墨烯体系，（b）N 掺杂-NG 体系，（c）B 掺杂-BG 体系以及（d）N-B 对共掺杂-NBG 体系。（图中蓝色为 N 原子，黄色为 B 原子）

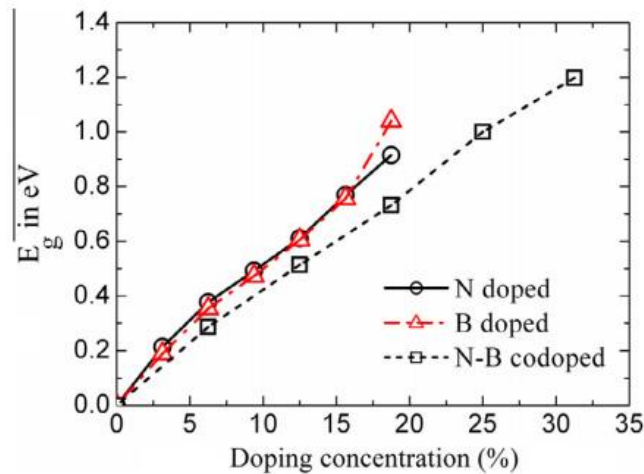


图 2 不同浓度的 N 掺杂, B 掺杂, N-B 共掺杂的石墨烯体系的禁带宽度 E_g 变化曲线。

3.2 光学性质

从 3.1 中, 我们可以发现三类不同的掺杂体系会产生完全不同的电子结构, 而这也是产生不同的光学性质的原因。在图 3 中, (a) (b) 为由平行极化电场矢量 $E_{||}$ (实线) 和垂直极化电场矢量 $E_{\perp}$ (虚线) 得到的各向异性的光学性质的实部、虚部与不同频率间的关系。当 N、B、N-B 对浓度增加时, $\epsilon_1(0)$ 的垂直极化电场矢量 $E_{\perp}$ 并没有很大的变化, 然而, $\epsilon_1(0)$ 随着平行极化电场矢量 $E_{||}$ 随着掺杂的浓度变大而发生巨大的变化, 见图 4。其中, NG 体系中的 $\epsilon_1(0)$ 的增幅梯度十分明显, 而 BG 的变化很小。对于 NBG 体系而言, $\epsilon_1(0)$ 具有最大的极值为 25, 相对应的浓度掺杂量在 6.25%, 当掺杂浓度再增加时, 介电常数的实部会缓慢变低。

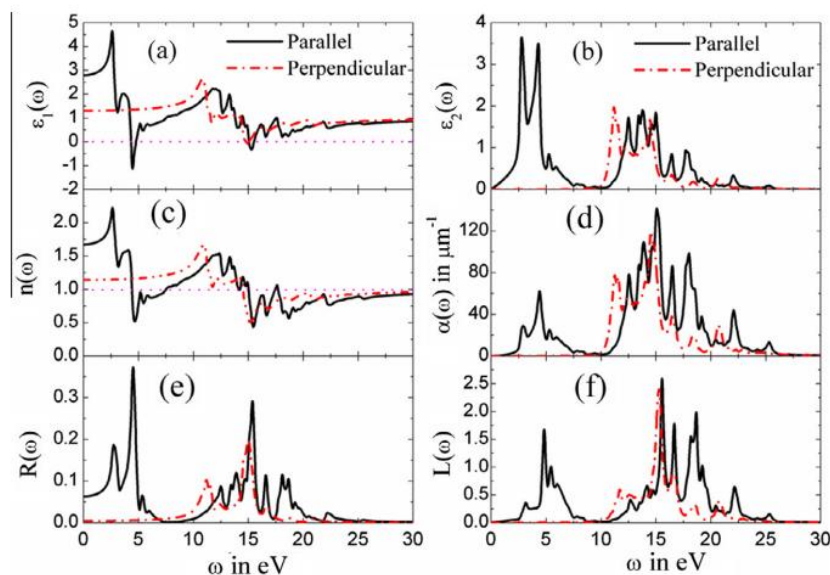


图 3 石墨烯体系中, 由平行极化电场矢量 $E_{||}$ (实线) 和垂直极化电场矢量 $E_{\perp}$ (虚线) 得到的各向异性的光学性质与不同频率间的关系。(a) 介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$, (b) 介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$, (c) 折射率的实部, (d) 吸收系数, (e) 反射率以及 (f) EELS 函数。

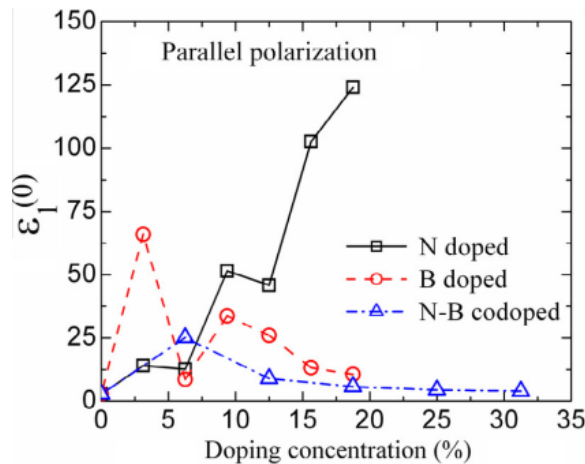


图 4 沿着平行极化电场矢量 $E_{||}$ 的介电常数随着 N, B, N-B 掺杂浓度变化的曲线。其中, N 掺杂的 NG 体系的静态介电函数随着 N 原子浓度的增加而明显增加。

3.3 折射系数与反射率

从图 5 (b) 中可知, 对于 NG 体系, N 掺杂会使得吸收率变大, 原因在与, N 原子的引入会使得整个体系的电荷密度增加, 因此在光谱中, 会有一个明显的上升趋势。对于 BG 体系, 其最大的折射率范围依然低于可见光谱的范围。在 NBG 体系中, 对于平行于极化电场的最大反射率, 其范围在 2.0-2.5 eV 之间, 且光谱的峰高度在 0.28 左右, 对应的是 NBG 体系共掺杂浓度为 31.25%。因此, N-B 的共掺杂将成为石墨烯网络结构的最为主要的一种掺杂体系。其折射范围将会大部分在可见光区域内。

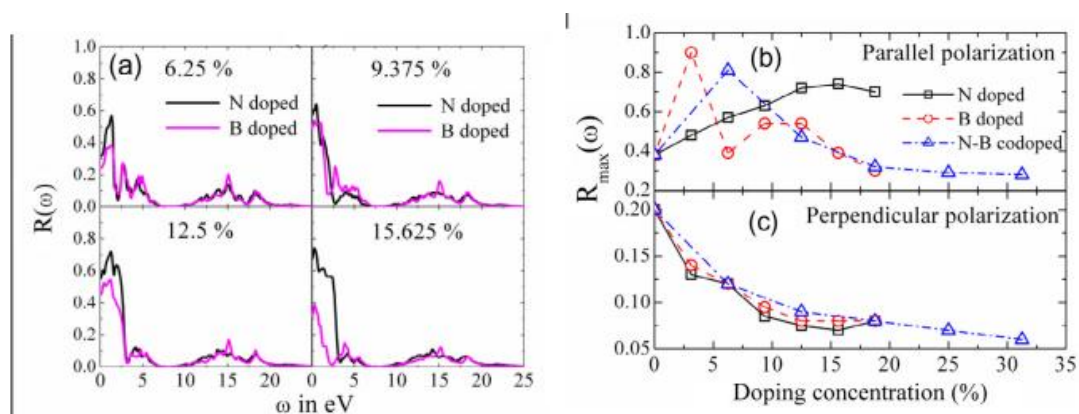


图 5 (a) 不同掺杂浓度的 NG 和 BG 体系的反射光谱 (平行极化电场)。(b) 和 (c) 代表了不同掺杂浓度中, 各向异性反射率的最大值。(b) 为根据平行极化电场 $E_{||}$ 部分算得的最大反射率。对于 NG 体系而言, N 浓度增加, 其折射率始终增加, 而 BG 和 NBG 体系将会随着掺杂浓度的增加而减小。(c) 为根据垂直极化电场 $E_{\perp}$ 部分算得的最大反射率。

3.4 吸收光谱

从图 3 (d) 中可以看到石墨烯的光学性质——吸收系数。而从图 6 中, 我们可以更直观的看到三类掺杂体系在不同掺杂浓度下的最大吸收系数。随着 N、B、N-B 对的掺杂量增加, 沿着 $E_{\perp}$ 方向的最大吸收系数 $\alpha_{\max}(\omega)$ 随之减小, 见图 6 (b)。对于沿着 $E_{||}$ 方向, BG



和 NBG 体系都在达到了一定掺杂浓度对应的最大吸收系数后，随着掺杂浓度的再增加而减小，见图 6 (a)。在 NG 体系中，随着 N 浓度的增加， $\alpha_{\max}(\omega)$ 从一开始就下降，而到掺杂量到 10% 以上时， $\alpha_{\max}(\omega)$ 出现了上升趋势，见图 6 (a)。同时，峰高位置向低频率区移动了 ~ 2.0 eV。从 3.2 也可知，不考虑掺杂的影响，在频率 7.0-8.0 eV 区间的反射率几乎是 0。但是在相同的区间里面，却观察到很明显的吸收系数。因此，三类石墨烯体系 NG、BG、NBG 都有很高的可调变性（位于频率 7.0-8.0 eV 区间），相对应的紫外可见区域 UV 为 150-175 nm 区间。

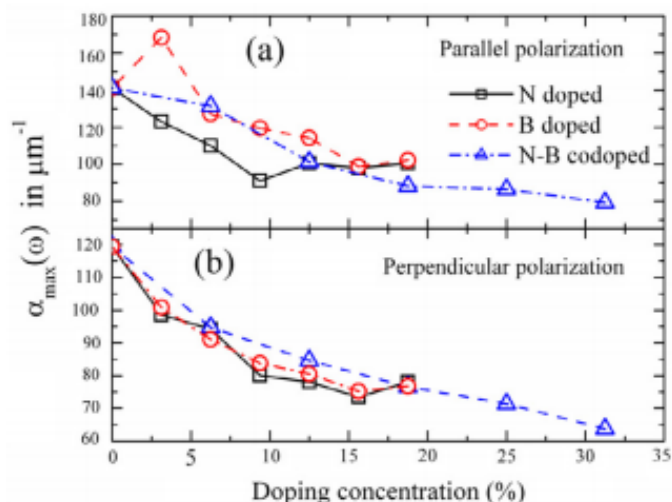


图 6 N、B、N-B 体系的最大吸收系数随掺杂浓度的变化。(a) 为根据平行极化电场 $E_{\parallel}$ 计算；(b) 为根据垂直极化电场 $E_{\perp}$ 计算。

4. 总结与展望

从本案例中，作者利用 MedeA-VASP 模块，通过 DFT 计算了石墨烯改性掺杂体系的电子结构与光学性质的相关结果。N、B、N-B 对的掺杂都能显著改善石墨烯纳米层的禁带宽度，使得石墨烯材料具有更好的导电效果和光响应效果。本案例的工作将有助于更好的理解石墨烯纳米层状材料的光学性质，并且有助于纳米层状材料光电器件的设计。

参考文献：（对应标准案例-19）

Palash Nath, Suman Chowdhury, D. Sanyal, Debbarayan Jana. Ab-initio calculation of electronic and optical properties of nitrogen and boron doped graphene nanosheet. CARBON. 2014, 73, 275-282.

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之电子器件中的应用

$\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 非线性光学性质研究

1. 研究背景

众所周知，中国量子通讯全球领先，不但发射了全球第一个量子通讯卫星“墨子号”，而且还利用“墨子号”顺利完成了三大目标，使我国的量子通讯领先世界，京沪干线也已正式投入使用！量子通讯由于其本身特有的量子纠缠状态，使得它的通讯过程不可破解，因此非常安全。在国防、金融等战略领域具有极其重大的意义。而需要产生量子纠缠，就需要用到非线性光学晶体。最近研究发现，材料中结合两种或更多非对称结构单元更有可能产生 NCS 结构，得到具有二次谐波特性（SHG）。

本案例中，作者通过水热合成法制备了 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 晶体，随后研究了 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 的结构、光学性质及热力学性质；作者使用密度泛函理论（DFT）和局域偶极矩对 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 进一步探讨了电子结构和光学性能之间的关系。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中 **Molecular Builder** 创建了空间群 P4_32_12 的 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 结构，随后采用 **MedeA-VASP** 模块中采用密度泛函 DFT 的方法，对体系进行结构优化；体系 K 点采用 $2 \times 2 \times 2$ 进行计算；采用 B3LYP 和 HSE06 计算体系能带结构和态密度（DOS），并分析了电子局域函数（ELF）。

3. 结果与讨论

3.1 晶体结构

作者采用水热合成方法制备了 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 晶体结构见图 1。 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 结构由 5 个结晶 PB、1 个 Te 原子、2 个 N 原子、12 个 O 原子和 1 个 H 原子构成。

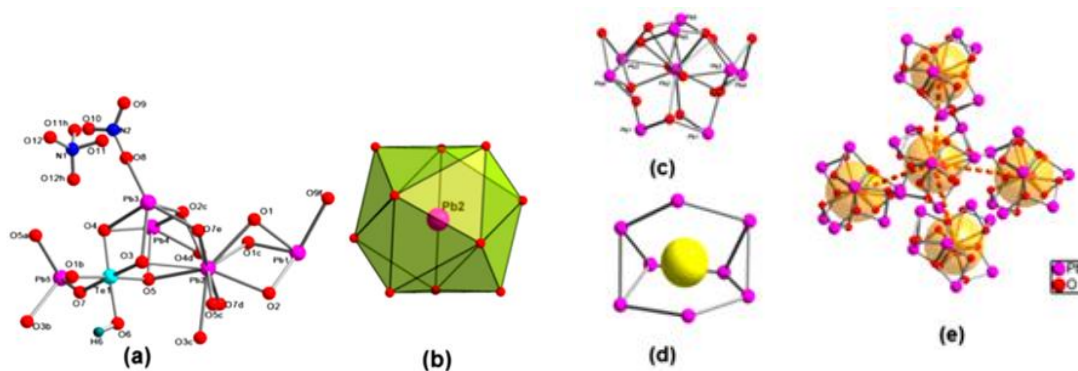


图 1 (a) Pb 和 Te 原子配位环境; (b) Pb_2O_{10} 多面体; (c) $\text{Pb}@\text{Pb}_8\text{O}_{14}$ 团簇结构; (d) $\text{Pb}@\text{Pb}_8$ 团簇结构; (e) $\text{Pb}@\text{Pb}_8\text{O}_{14}$ 团簇及四个邻近团簇。

3.2 电子性质分析

作者采用 **MedeA-VASP** 模块计算了 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 结构的能带结构和态密度



(DOS)。 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 是一种间隙带隙化合物, 带隙为 3.20eV (见图 2a); $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ DOS 图见 4b, 由图中可得价带(VB)主要由 O 2p 轨道和少量的 Te 5p、Pb 6s 和 6p 轨道混合而成, 导带(CB)主要由 Pb 6p、Te 5s、5p 和 N 2p 轨道构成。

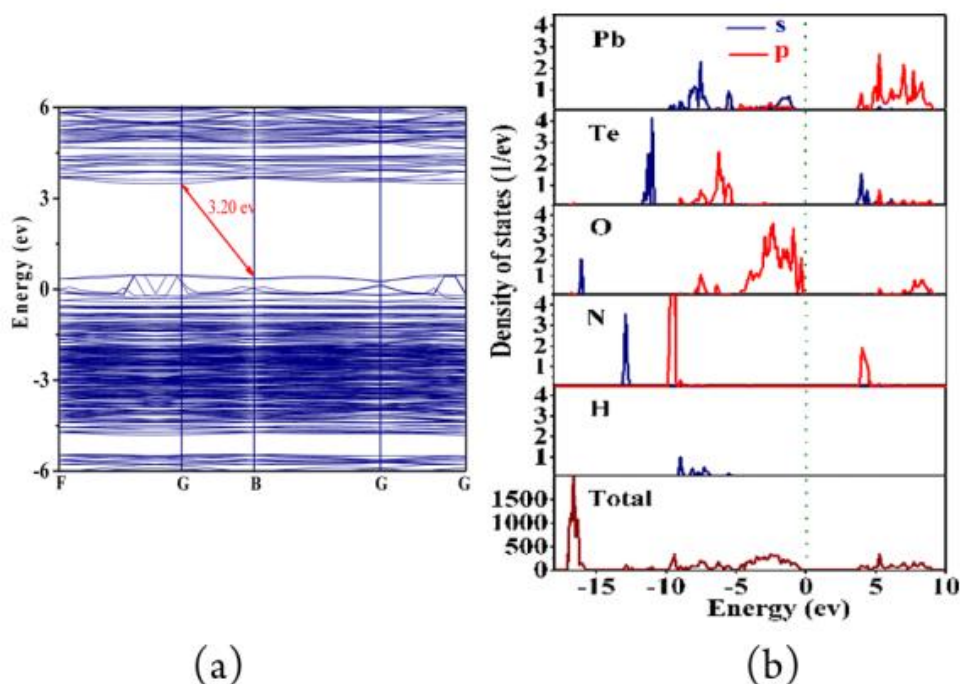


图 2 (a) $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 能带结构; (b) $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ DOS 图。

作者为了进一步研究 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 结构, 计算了 TeO_6 、 PbO_n 等结构的偶极矩, 见表 1。由表 1 可知, TeO_6 八面体偶极矩仅为 1.0143D , 这与轻微扭曲八面体配位相符合; 而 PbO_n 偶极矩在 $6.7627\text{--}8.7573\text{D}$ 范围内, 总偶极矩高达 25.2052D , 远大于 NO_3 基团。图 3 为 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 结构极化状态, 由于等价基团在结构中是按相反方向排列, 偶极矩保持平衡, 整个结构净极化为零。

表 1 PbO_n 多面体、 TeO_6 八面体及 NO_3 结构偶极矩。

polar unit	dipole moment (D)			
	x	y	z	total magnitude
TeO_6	-0.0976	0.1174	-1.0027	1.0143
Pb1O_4	-6.2190	-3.5097	2.3018	7.5028
Pb2O_{10}	-4.7989	-4.7989	0	6.7867
Pb3O_5	-6.5572	4.13054	-4.0782	8.7573
Pb4O_4	-0.3736	-8.2640	-2.3884	8.6103
Pb5O_4	-0.4511	-4.7737	4.7689	6.7627
$\sum_{k=1}^5 (\text{PbO}_n)_k$	-18.3998	-17.2158	0.6042	25.2052
N1O_3	6.7102	6.7102	0	9.4896
N2O_3	-0.3257	-0.6888	0.7276	1.0536
asymmetric unit	-12.1130	-11.0771	0.3291	16.4175
unit cell	0	0	0	0

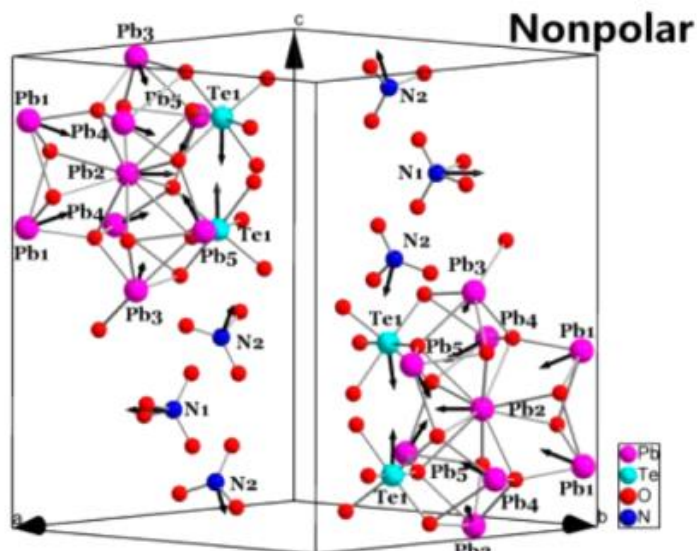


图 3 各个基团偶极矩方向。

4. 结论

综上，作者通过水热合成法制备了 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ ，并结合密度泛函 DFT 计算 $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ 材料电子性质及偶极矩等，发现由于 Kleinman-forbidden 对称性导致静态 SHG 无效，同时发现晶格的热振动引起结构变化，导致结构净极化为零和 SHG。通过实验结合理论计算的手段，对进一步探索新型非线性光学材料提供另一种见解，并且 MedeA 的友好界面能够为实验科学家提供更加直观简便的解决方案。

参考文献：（对应标准案例-35）

Yi-Gang Chen, Nan Yang, Xing-Xing Jiang, Yao Guo, and Xian-Ming Zhang. Pb@Pb₈ Basket-like-Cluster-Based Lead Tellurate-Nitrate Kleinman-Forbidden Nonlinear-Optical Crystal: $\text{Pb}_9\text{Te}_2\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$. Inorg. Chem. 2017, 56, 7900-7906

使用 MedeA 模块:

- Welcom to MedeA Bundle
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之电子器件中的应用

具有负面内泊松比和高电子迁移率的新型二维 $sp-sp^2-sp^3$ 杂化碳纳米结构研究

关键词： 碳同素异形体，电子结构， 负泊松比，载流子迁移率，MedeA VASP

1. 案例背景

石墨烯是一种零带隙的半金属材料，在半导体材料中的应用受限。几十年来，科学家们一直在寻找具有优异电子和机械性能的新型二维碳同素异形体。本案例首次预测了由 $sp-sp^2-sp^3$ 杂化碳原子组成的二维碳同素异形体 TAL-carbon。由于其独特的褶皱结构，成为具有本征面内负泊松比 (NPR) 的二维碳材料。在生物医学、航空航天工业和精密仪器中具有广泛的潜在应用。此外还研究了其机械、热稳定性，电子结构和电子迁移率，表明在高性能电子设备中的应用潜力。

2. 建模与性质计算

作者通过在 tetrahexcarbon 的两个键合 sp^2 杂化碳原子之间插入炔基衍生得到了 TAL-carbon 结构，如图 1 所示。DFT 计算采用 **MedeA VASP** 模块，平面波截断能为 600 eV，总能量收敛标准 1×10^{-8} eV/atom，原子力收敛标准 0.001 eV/Å。使用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 杂化泛函来获得准确的电子能带结构。为考察结构的热稳定性，在室温 300 K 和 1000 K 下进行从头分子动力学 (AIMD) 模拟，使用 NVT 系综，模拟时间为 5 ps，时间步长 1 fs。

3. 结果分析

3.1 结构及稳定性

TAL-carbon 晶体结构（如图 1），C1、C2 和 C3 分别对应于三个具有不同晶体 Wyckoff 位置的不等价碳原子。在能量上，TAL-carbon 的能量分别比 C20



富勒烯和环碳低 0.151 eV/atoms 和 0.112 eV/atoms，意味着实验上可实现。使用 AIMD 模拟 300 K 和 1000 K 下总势能波动。在 300 K 时，TAL-carbon 结构没有显著变化，总能量略有波动，表明 TAL-carbon 可在室温下存在。加热至 1000 K 后，虽然总势能波动略大于 300 K，但结构仅略微扭曲。因此，TAL-carbon 在 1000 K 下也是热稳定的。

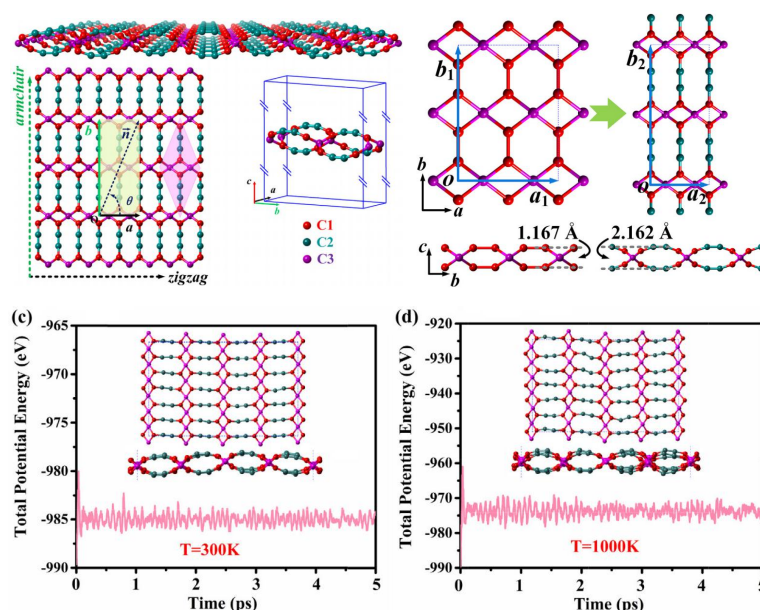


图 1 (左上) TAL-carbon 晶体结构的顶视图和侧视图。C1、C2 和 C3 分别由红色、深青色和洋红色球体表示；(右上) 由 tetrahexcarbon 构建 TAL-carbon。红色、深青色和品红色球体代表 sp^2 和 sp^3 杂化碳原子；(下) AIMD 模拟。

3.2 性质分析

作者计算 TAL-carbon 面内弹性常数并系统研究了 TAL-carbon 的机械性质，如图 2。通过计算面内应变引起的能量变化推导晶体材料的面内弹性常数。通过拟合单轴、等双轴和剪切应变相关的能量曲线获得以下弹性常数： $C_{11} = 151$ N/m、 $C_{22} = 166$ N/m、 $C_{12} = -10$ N/m 和 $C_{44} = 20$ N/m，验证了 TAL-carbon 的机械稳定性。如图 2 (c) 和 (d)，面内泊松比和杨氏模量具有高度的取向依赖性，证实 TAL-carbon 的机械各向异性，可归因于其褶皱结构。负的 C_{12} 导致 NPR 效应，如图 2 (c) 所示，面内 PPR 出现在对角线方向而 NPR 出现在锯齿形和



扶手椅方向。扶手椅方向的平衡晶格常数在所有情况下都扩大，如图 2 (e) 所示。因此，证实了 TAL-carbon 是一种 NPR 材料。

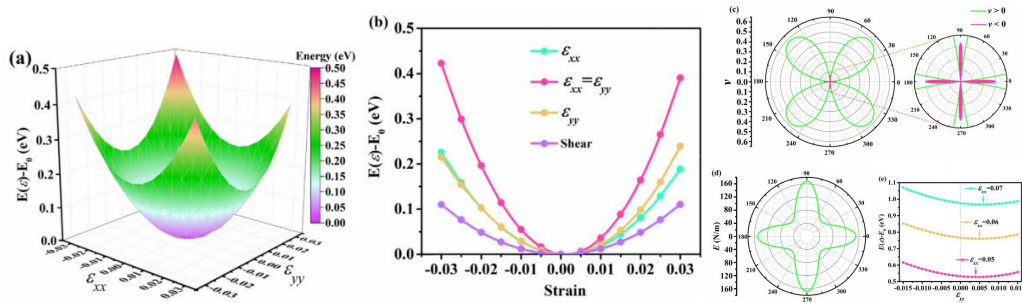


图 2 (a) 3D 应变能表面图；(b) TAL-carbon 在面内单轴 (ϵ_{xx} 和 ϵ_{yy})、等双轴 ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$) 和剪切应变下的应变能；极坐标图 (c) $\nu(\theta)$ 和 (d) $E(\theta)$ ；(e) 当 TAL-carbon 晶格沿 x 方向处于单轴应变时，相对于横向晶格响应的应变能。箭头处表示 ϵ_{yy} 的平衡幅度。

作者采用 MedeA VASP 研究了 TAL-carbon 的电子性质。如图 3 所示，轨道投影带结构表明 VBM 和 CBM 分别位于 Γ 和 Y 点，是带隙为 1.614 eV 的间接半导体。VB 和 CB 的 3D 能带结构图进一步验证了间接带隙特征。由 DOS 图可知，CBM 主要由 $C1-p_z$ 、 $C1-p_x$ 和 $C2-p_z$ 轨道组成。对于 VBM， $C1-p_x$ 轨道的贡献小于 $C1-p_z$ 和 $C2-p_z$ 轨道。并进一步被能带分解电荷密度证实。

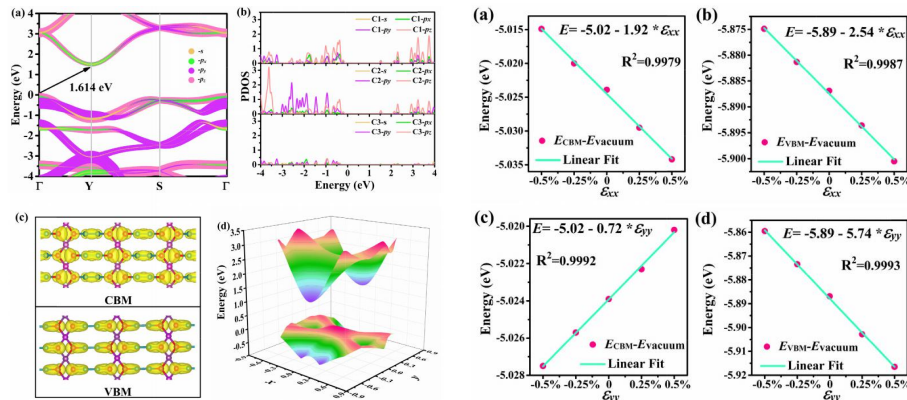


图 3 TAL-carbon 的轨道投影带结构。橙色、绿色、紫色和粉红色能带分别对应于碳的 $-s$ 、 $-p_x$ 、 $-p_y$ 和 $-p_z$ 轨道；分波态密度 (PDOS)；CBM 和 VBM 处的能带分解电荷密度；VB 和 CB 的 3D 等能表面投影图；在单轴应变下，导带和价带边缘 (E_{CBM} 和 E_{VBM}) 相对于真空能量 (E_{vacuum}) 的位移，沿锯齿形 (ϵ_{xx}) 和扶手椅方向 (ϵ_{yy})，数据线性拟合的斜率代表形变势。

载流子迁移率 (μ_{2D}) 是表征材料导电性能的关键参数。基于有效质量近似，采用形变势 (DP) 理论研究载流子迁移率。作者提供了 TAL-carbon 在锯齿形和



扶手椅方向上载流子迁移率的理论预测，计算获得的 m^* 、 C_{2D} 、 E_1 和 μ_{2D} 列于表 1 中。这些结果表明，TAL-carbon 可能是一种很有前途的二维材料，可用于高性能电子设备。

Directions	Carriers	Structures	m^*	C_{2D}	E_1	μ_{2D}	
Zigzag	Hole	TAL-carbon	1.39	151	2.54	557	This work
		Tetrahexcarbon	14.15	288	5.54	7	This work
	Electron	TAL-carbon	13.88	288.6	5.44	7	Ref. [48]
		Tetrahexcarbon	0.31	151	1.92	7391	This work
Armchair		Tetrahexcarbon	0.22	288	3.47	3688	This work
			0.23	288.6	3.36	3682	Ref. [48]
	Hole	TAL-carbon	0.30	166	5.74	555	This work
		Tetrahexcarbon	0.32	281	3.48	719	This work
	Electron	TAL-carbon	0.34	281.7	3.96	721	Ref. [48]
		Tetrahexcarbon	0.47	166	0.72	35,231	This work
			1.80	281	3.35	472	This work
			1.77	281.7	3.25	500	Ref. [48]

表 1 在 300 K 下 TAL-carbon 和 tetrahexcarbon 的面内弹性常数 C_{2D} (N/m)、变形势 E_1 (eV)、有效质量 m^* (m_e) 和空穴和电子载流子迁移率 μ_{2D} ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)。

4. 总结

作者利用 **MedeA-VASP** 模块，通过 DFT 成功预测了一种新型碳纳米结构 TAL-carbon，它是二维 $sp-sp^2-sp^3$ 杂化的碳同素异形体。通过从头计算分子动力学模拟和面内弹性常数表明 TAL-carbon 具有动力学、热和机械稳定性。相对能量计算表明，与石墨烯相比，TAL-carbon 是亚稳态的，但比其他碳同素异形体更稳定。面内杨氏模量和泊松比的取向依赖性表明 TAL-carbon 具有各向异性的机械性能。TAL-carbon 在扶手椅和锯齿形方向上具有面内 NPR。同时 TAL-carbon 是一种间接带隙半导体，表现出极高的电子迁移率 $35,231 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。这些结果表明 TAL-carbon 在纳米力学和纳米电子学方面具有潜在价值。

参考文献：（对应标准案例-68）

W. Zhang, et al, Computational Materials Science 185 (2020) 109904.

使用 MedeA 模块：

- MedeA-InfoMaticA
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之电子器件中的应用

两种新型超硬蜂窝结构碳的同素异形体研究

关键词：碳同素异形体，声子，力学性质，电子结构，热导，MedeA VASP

1. 案例背景

碳是现代工业的基石，具备多样的电子结构和原子键合模式（ sp ， sp^2 ， sp^3 杂化），独特性的 π 电子以及碳微晶在纳米和微米级的取向，堆积和聚集的复杂变化。目前已经合成了许多不同性质的碳同素异形体，在科学研究和工业应用中引起了极大的关注。本案例作者提出了两种新型超硬碳同素异形体：Cmmm- C_{32} 和 P6/mmm- C_{54} ，通过第一性原理研究其结构，机械，各向异性和电子性质，以及热导率。结果表明，两种超硬碳同素异形体在力学和动力学上均稳定，且具有许多良好的性能。

2. 建模与性质计算

作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 搜索碳晶体结构。构建不同碳的同素异形体结构 Cmmm- C_{32} 和 P6/mmm- C_{54} ，如图 1 所示。采用 MedeA-VASP 优化晶格和计算性质，基本参数为：使用投影缀加平面波（PAW）赝势表示电子-离子相互作用，平面波截断能为 600 eV。Cmmm- C_{32} 和 P6/mmm- C_{54} 的布里渊区 k 点网格分别为 $3 \times 9 \times 9$ 和 $5 \times 5 \times 11$ 。能量收敛精度是 5×10^{-7} eV，对原子的最大作用力为 0.001 eV/Å。采用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 杂化泛函计算电子能带结构。

3. 结果分析

3.1 几何结构

正交 Cmmm- C_{32} 和六角 P6/mmm- C_{54} 晶体结构（如图 1 所示）是一种全 sp^3



杂化键合网格, 分别具有 32 和 54 个碳原子, 占据三个和四个不同的 Wyckoff 位置。Cmmm-C₃₂ 沿 b 轴和 c 轴都含有蜂窝结构, 并且沿 b 轴有最大孔直径(3.589Å)。P6/mmm-C₅₄ 沿 c 轴也具有蜂窝结构, 最大孔径为 4.814Å。由于 P6/mmm-C₅₄ ($\rho = 2.846 \text{ g/cm}^3$) 有较大的孔, 其密度低于 Cmmm-C₃₂ ($\rho = 3.222 \text{ g/cm}^3$) 和 Diamond-C (本案例中 $\rho = 3.519 \text{ g/cm}^3$, 实验值 $\rho = 3.52 \text{ g/cm}^3$)。另外可将 2D 碳同素异形体堆叠成 3D 晶体。在 AA 堆叠中, Cmmm-C₃₂ 被视为扭曲的 ϵ -石墨烯。图 1 也显示了从 ϵ -石墨烯 $2 \times 1 \times 1$ 超晶胞向 Cmmm-C₃₂ 常规晶胞的滑动和弯曲过程。该方法可用于构建和预测其他碳同素异形体。

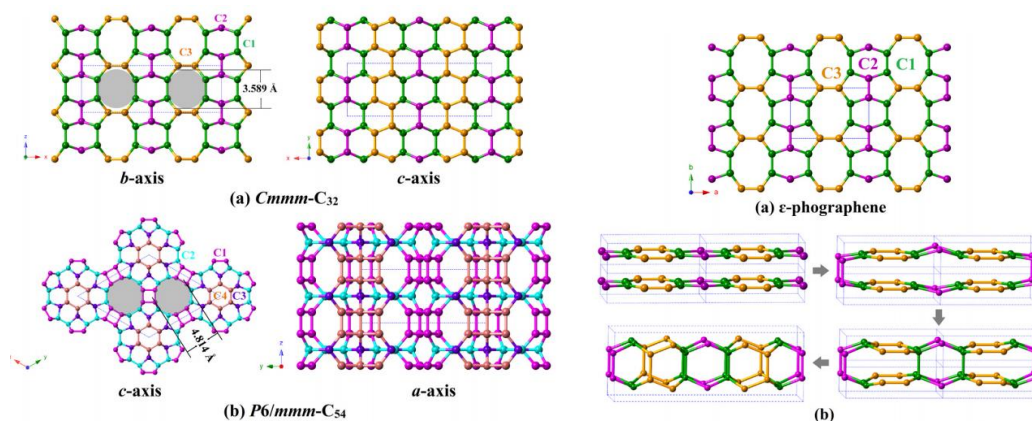


图 1 (左) Cmmm-C₃₂ 沿 b 轴和 c 轴的晶体结构, 以及 P6/mmm-C₅₄ 沿 a 轴和 c 轴的晶体结构; (右) 将 2D 碳同素异形体堆叠成 3D 晶体过程

3.2 性质分析

3.2.1 稳定性和力学性质

计算 Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 在整个布里渊区的声子色散谱没有虚频, 即动力学稳定。表 1 中为 LDA 近似下 Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 及其它碳的同素异形体弹性常数。Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 的所有独立弹性常数均为正值, 呈现机械稳定性。此外 c 轴方向具有最强的线性抗压强度。同时也计算了体模量 (B), 剪切模量 (G), 杨氏模量 (E), 泊松比 (ν) 和硬度 (H)。Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 均具有较大的体模量和剪切模量, 表明抵抗体积和形状变化能力很



强。由于 B/G 之比小于 1.75 以及泊松比小于 0.26，说明材料具有脆性特征。根据 Lyakhov-Oganov 模型计算硬度，表明是潜在的超硬材料。

Materials	Method	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	
Cmmm- C_{32}	LDA	1022	13	50	1019	84	1067	289	273	This work
P6/mmm- C_{54}	LDA	620	125	134			871	247		This work
Imma-C	LDA	983	133	24	532	349	804	372	371	Ref. 27
K_6	LDA	333	175					33		Ref. 12
T-carbon	LDA	204	153					71		Ref. 12
diamond-C	LDA	1104	140					598		This work
	Exp.	1076	125					577		Ref. 61
Materials	Method	C_{66}	B	G	B/G	E	ν	A^U	H	
Cmmm- C_{32}	LDA	400	377	378	0.99	850	0.12	0.34	83.72	This work
P6/mmm- C_{54}	LDA	247	318	261	1.22	615	0.18	0.10	54.01	This work
Imma-C	LDA	382	367	301		708			76	Ref. 27
K_6	LDA		228	52	4.38		0.39			Ref. 12
T-carbon	LDA		170	47	3.62		0.37			Ref. 12
diamond-C	LDA		461	549	0.84	1179	0.08		89.80	This work
	Exp.		442	534	0.83		0.07		90.00	Refs. 61 and 62

表 1 Cmmm- C_{32} ，P6/mmm- C_{54} ，Imma-C， K_6 ，T-carbon 和 Diamond-C 的弹性常数 (GPa)，弹性模量 (GPa) 和硬度 (GPa)

为了解材料的各向异性力学性能，用弹性各向异性指数 A^U 量化单晶的弹性各向异性。Cmmm- C_{32} 和 P6/mmm- C_{54} 的 A^U 值分别为 0.34 和 0.10，表明 Cmmm- C_{32} 的弹性各向异性大于 P6/mmm- C_{54} 的弹性各向异性。沿 c 轴的杨氏模量存在峰值，如图 2 所示 (Cmmm- C_{32} 为 1058 GPa，P6/mmm- C_{54} 为 823 GPa)，意味着在 c 方向上有较高抗变形能力。

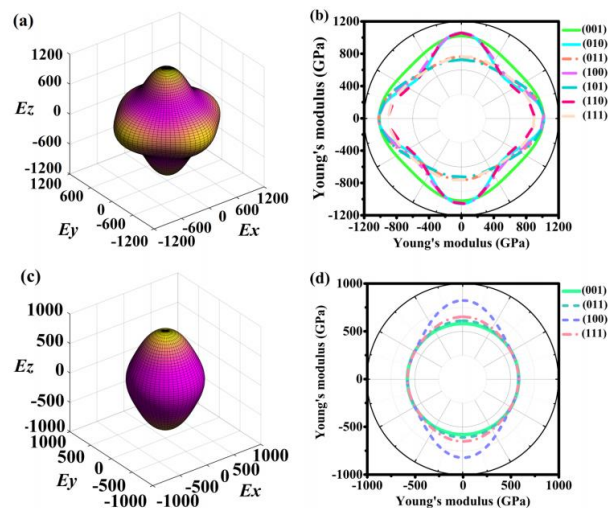


图 2 (a) Cmmm- C_{32} 和 (c) P6/mmm- C_{54} 的杨氏模量三维图。(b) Cmmm- C_{32} 和 (d) P6/mmm- C_{54} 的杨氏模量二维图

3.2.2 电子性质

作者利用 Medea-VASP 模块计算了 Cmmm- C_{32} 和 P6/mmm- C_{54} 的轨道投影带结构，如图 3 所示。Cmmm- C_{32} 为 Cmmm- C_{32} 属于超宽的间接带隙半导体材料



(5.051 eV)，而 P6/mmm-C₅₄ 为宽的直接带隙半导体材料 (3.564 eV)，表明其在紫外光电探测器的应用前景。进一步分析了 Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 的 VBM 以及 CBM 主要占据的原子轨道。通过计算分波态密度 (PDOS) 考察不同位置碳原子对轨道的贡献。对于半导体材料, 有效载流质量对输运性能影响最大。因此作者也计算了 Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 以及其他碳同素异形体沿着不同矢量的电子和空穴有效质量。

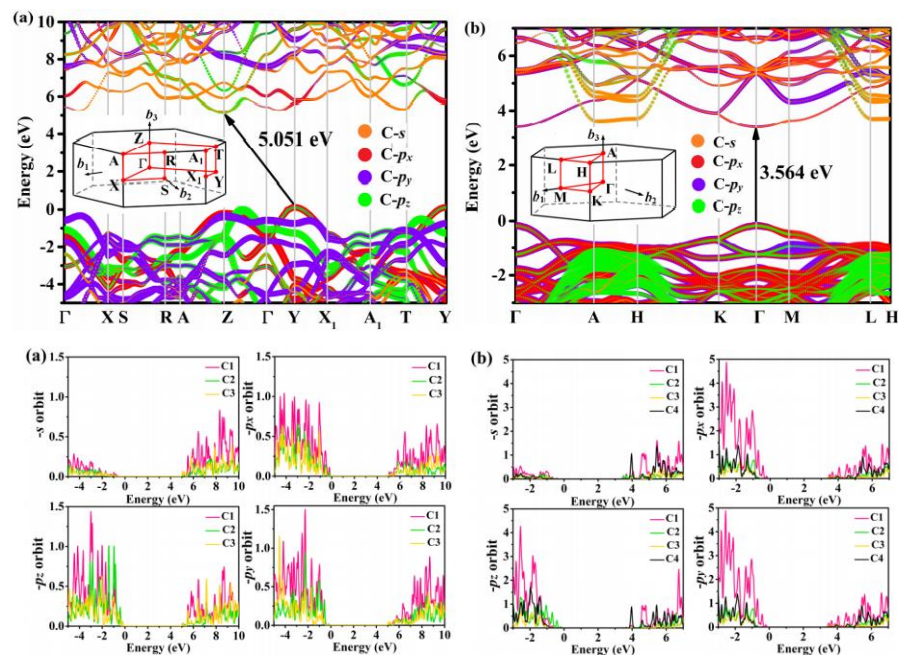


图 3 (上) Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 的轨道投影带结构。橙色，红色，紫色和绿色实心圆分别对应于碳的-s，-p_x，-p_y和-p_z轨道；(下) Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 分波态密度 (PDOS) 图

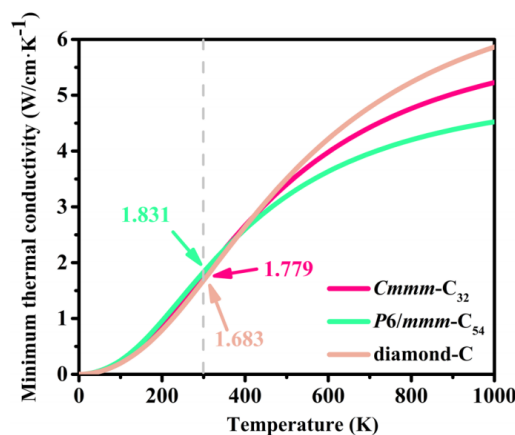


图 4 Cmmm-C₃₂, P6/mmm-C₅₄ 和 Diamond-C 的最小热导率与温度的关系。

最后作者研究了 Cmmm-C₃₂, P6/mmm-C₅₄ 与 Diamond-C 最小导热系数随



温度的变化。在室温下, Cmmm-C₃₂, P6/mmm-C₅₄ 和 Diamond-C 分别为 1.779 W/cm·K⁻¹、1.831 W/cm·K⁻¹ 和 1.683 W/cm·K⁻¹, 表明 P6/mmm-C₅₄ 的导热系数比 Cmmm-C₃₂ 更高, Cmmm-C₃₂ 具有比 Diamond-C 更好的导热性。因此, Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 可用作潜在的半导体器件材料。

4 . 总结

作者利用 **MedeA-VASP** 中通过第一性原理计算, 提出了两种新型的超硬 3D 碳同素异形体 Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄。声子色散谱和弹性常数计算表明其动力学和机械稳定性, 而硬度和抗张强度反映其超硬性。Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 均为弹性各向异性且抵抗 c 轴变形。轨道投影带结构说明 Cmmm-C₃₂ 是超宽间接带隙半导体, 而 P6/mmm-C₅₄ 是宽直接带隙半导体。在室温下, Cmmm-C₃₂ 和 P6/mmm-C₅₄ 的最低导热率均高于 Diamond-C。本案例提出的碳同素异形体在紫外光电器件和高压、高功率电子器件领域中具有巨大的应用潜力。

参考文献: (对应标准案例-69)

Wei Zhang, et al., J. Appl. Phys. 126, 145704 (2019)

使用 MedeA 模块:

- MedeA-Environment
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之电子器件中的应用

本征室温铁磁 2H-VTe₂ 单层的电子结构、谷极化和磁性调控

关键词：VTe₂、谷分裂、磁晶各向异性、电子结构

1. 案例背景

近年来，TMDs 由于其可调的带隙（1~2 eV）和优异的物理性能，在谷电子学、自旋电子学和光电子器件中具有广泛的应用前景。作为一种有前途的谷电子学材料，具有六边形几何结构的层状 TMDs 在动量空间的 K 和 K' 点处具有两个简并的能谷。它们之间因时间反演对称性而密切相关，在外加电场和磁场作用下表现出明显的谷选择特性。VX₂ (X=S, Se, Te) 单层作为铁谷家族的新成员，以其独特的铁磁基态和自发谷极化引起了广泛的研究兴趣。目前，通过 CVD 生长的厚度约为 3 nm 的超薄 VTe₂ 纳米板中观察到了室温铁磁有序，这为研究铁磁特性和探索潜在的谷极化材料提供了依据。到目前为止，虽然 VX₂ (X = S, Se, Te) 单层的磁电特性已有报道，但双轴应变及层间耦合对层状 2H-VTe₂ 的谷极化、磁性和 MAE 的影响仍缺乏系统的研究。本案例通过第一原理计算系统研究了应变和层间耦合对层状 2H-VTe₂ 磁性能和谷极化的影响。

2. 建模与计算方法

通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 2H-VTe₂ 结构，随后用 **Supercell Builder** 创建 2×2 2H-VTe₂ 超胞。使用 **MedeA-VASP** 模块进行结构优化和电子结构计算，采用了 DFT-D3 色散校正方法。平面波基组的截断能设置为 500 eV，力和能量的收敛准则分别为 0.01 eV/Å 和 1×10⁻⁵ eV。采用一组 7×7×1 和 14×14×1 的中心 k-mesh 进行布里渊区域的几何优化和性质计算。在电子结



构计算中引入了 SOC 效应。对 V 原子 (3d 壳层) 采用 DFT + U 形式修正, 其中 $U=2$ eV, $J=0.87$ eV。

3. 结果与讨论

3.1 2H-VTe₂ 电子结构及磁性分析

作者通过 MedeA-VASP 模块对 2H-VTe₂ 晶胞进行优化, 优化后获得 2H-VTe₂ 单层的晶格常数为 7.163 Å [图 1(a)-(b)]。为了确定其磁性基态, 2H-VTe₂ 单层中铁磁、正方形反铁磁 (AFM₁) 和共线反铁磁 (AFM₂) 的磁性排列方式被构造[图 1(c)-(e)]。本征 2H-VTe₂ 单层的居里温度约为 377 K, 其与磁交换耦合参数 J_1 和 J_2 密切相关。计算得到的交换耦合参数 J_1 (16.13 meV) 和 J_2 (0.123 meV) 均为正值, 表明在第一近邻和第二近邻的 V 原子之间存在铁磁耦合。本征 2H-VTe₂ 单层具有面内易磁化轴, 且表现出具有 262 meV 间接带隙的半导体特性。价带的 K 和 K' 谷主要由平面内的 d_{xy/dx^2-y^2} 轨道贡献, 而由平面外的 d_z^2 轨道主要在导带中贡献, Γ 点主要来自 Te 原子的 p_x 轨道。由于 V 3d¹ 电子构型和镜面对称的破坏, 可以自发地实现 156.5 meV 的谷极化 (图 2)。

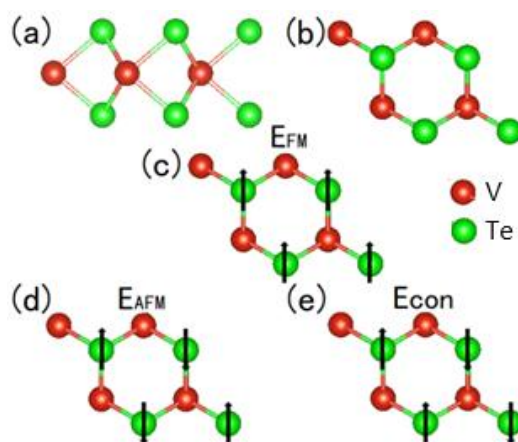


图 1. 2H-VTe₂ 单层的 (a) 侧视图和 (b) 俯视图。2H-VTe₂ 单层的 (c) 铁磁态, (d) 方形反铁磁 (AFM₁) 和 (e) 共线反铁磁 (AFM₂) 的磁矩原子排列。

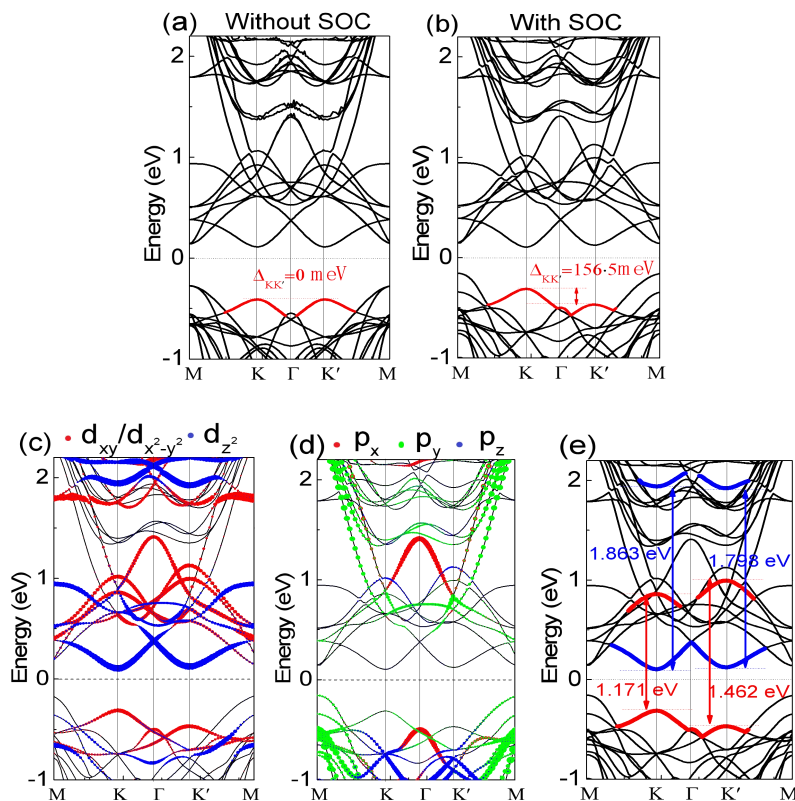


图 2. 不考虑 SOC 的 2H-VTe₂ 单层 (a) 和考虑 SOC (b) 的能带结构。(c) V 原子的轨道分解能带结构, 红球和蓝球分别代表 $d_{xy}/d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道。(d) 具有 SOC、红色、绿色和蓝色球的 Te 原子的轨道分解能带结构分别代表 p_x , p_y 和 p_z 轨道。(e) K 和 K' 谷处的自旋分辨能带结构, 红色 (蓝色) 抛物线是 2H-VTe₂ 单层的自旋向上 (自旋向下) 能带。

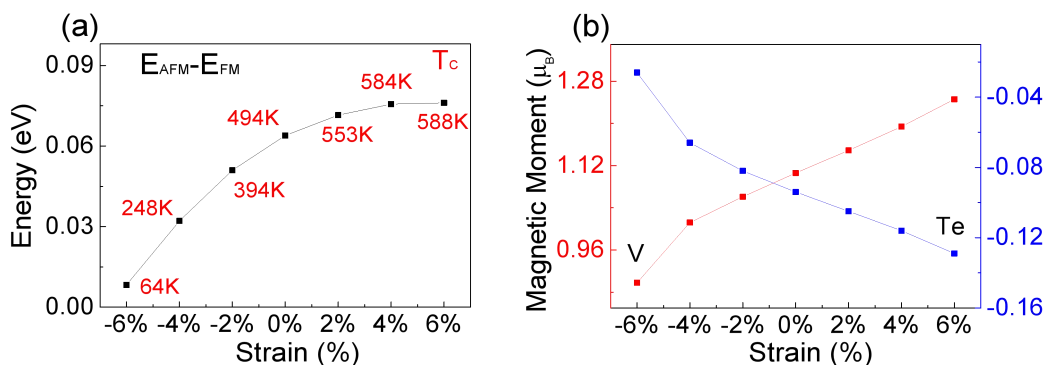


图 3. (a) 2H-VTe₂ 单层的居里温度和 FM 稳定能 ΔE 随应变的变化函数。(b) 2H-VTe₂ 单层中 V 和 Te 原子的平均磁矩随应变的变化函数。

面内双轴应变能显著调节二维材料的电子结构和物性。居里温度随应变的增加呈单调增加的趋势, 其最大值为 470 K [图 3(a)]。当应力从 -6% 增加到 6% 时, V



和 Te 原子的磁矩随着应变的增加而逐渐增加[图 3(b)]。然而，V 原子和 Te 原子的磁矩是反平行的，显示了反铁磁耦合。

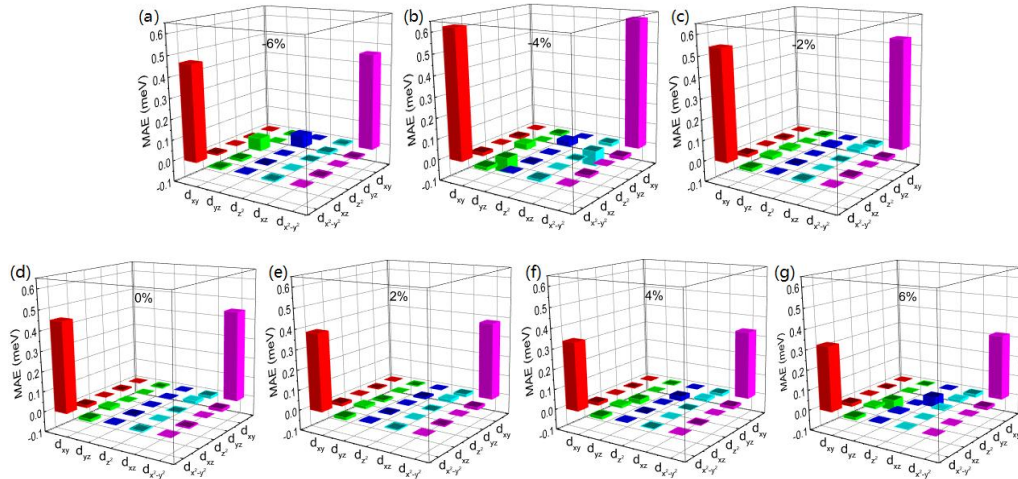


图 4. 在-6%到 6%的不同应变下，2H-VTe₂单层 V 原子的 d 轨道分解 MAE。

3.1 2H-VTe₂ 磁各向异性 (MAE) 及谷极化分析

根据二阶摄动法，MAE 可由以下公式计算：

$$MAE = \xi^2 \left[\sum_{u,o} \frac{\langle u | L_x | o \rangle^2}{E_u - E_o} - \frac{\langle u | L_z | o \rangle^2}{E_u - E_o} \right]$$

其中， ψ_0 和 ψ_u 表示已占据态和未占据态， ξ 为 SOC 常数， L_x 和 L_z 为轨道角动量算符， E_o 和 E_u 为已占据态和未占据态的能量。MAE 的正负与 L_x/L_z 算符以及已占据态和未占据态的能量差密切相关。2H-VTe₂单层的 MAE 主要来源于 V d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道之间的矩阵元差的正贡献，具有稳定的面内 MA。随着应变从-6%增加到-4%，MAE 在应变从-6%增加到-4%时先增加，在应变从-4%增加到 6%时逐渐降低（图 4）。

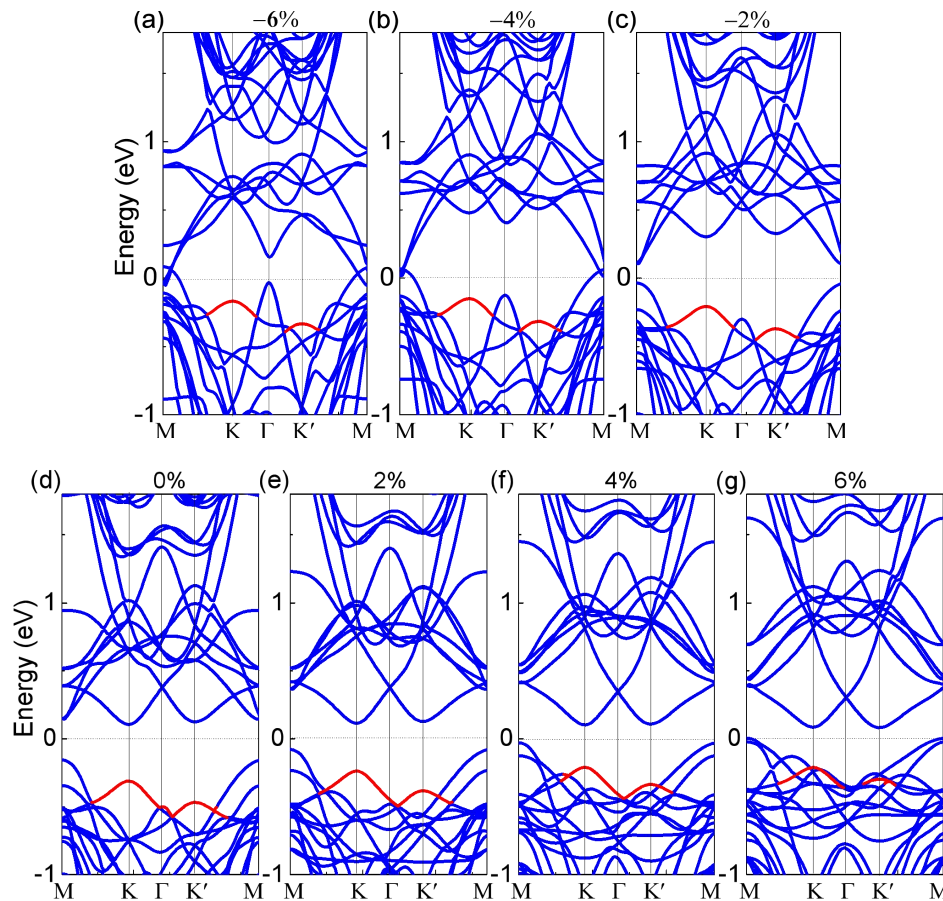


图 5. 考虑 SOC 的情况下，在 (a) -6%，(b) -4%，(c) -2%，(d) 0%，(e) 2%，(f) 4%和 (g) 6%应变下 2H-VTe₂单层的能带结构。

2H-VTe₂单层在-6%~6%应变下，随着压缩应变或拉伸应变的增加，带隙逐渐减小，当施加-4%和-6%的压缩应变时，甚至转变为金属特征，随着拉伸应变从0%增加到6%，谷极化逐渐减小。此外，压缩应变下的谷极化明显大于拉伸应变下的谷极化，在压缩应变-4%时谷极化达到 167 meV 的最大值（图 5）。

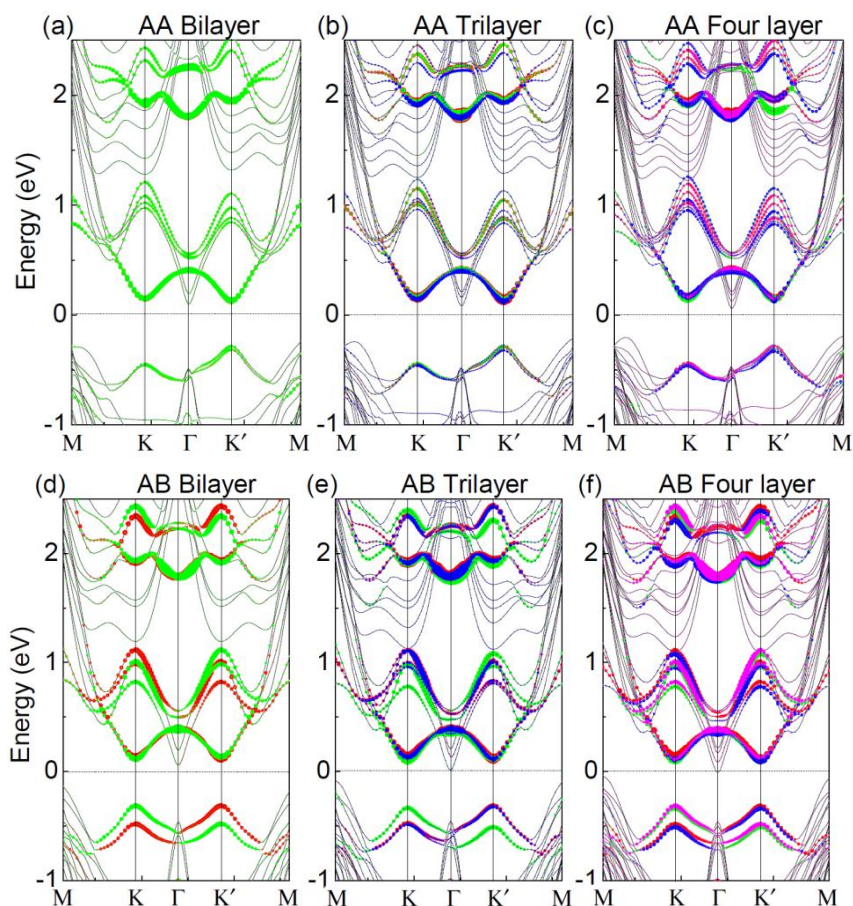


图 6. 考虑 SOC 时，(a) AA 双层，(b) AA 三层，(c) AA 四层，(d) AB 双层，(e) AB 三层和 (f) AB 四层的层状 2H-VTe₂ 的能带结构。红色、绿色、蓝色和粉色圆点分别代表 V 原子从底层到顶层的贡献。

为了获得空间反演对称性对谷极化的影响，我们构建了 AA（下层 V 原子直接位于上层 V 原子的下方）和 AB（下层 Te 原子直接位于上层 V 原子的下方）两种模型。在三层的 AB 模型中，2H-VTe₂ 的谷极化减小到 26.7 meV，但仍保持谷极化现象。相反，在双层、三层和四层的 AA 堆叠模型中，2H-VTe₂ 的谷极化分别为 162.4 meV、162.6 meV 和 163.4 meV（图 6）。这种减少主要是由于层状 VTe₂ 的交错堆积模式。对于奇数层而言，当 K 谷一层的价带能量高于 K' 谷时，相邻层的能带相反，即 K' 谷的能级较高。能量相互抵消，使得两个谷的能量接近，导致谷极化减小。相反，在双层、三层和四层的 AA 堆叠模型中，VTe₂ 的谷极化分别为 162.4、162.6 和 163.4 meV。AA 堆叠模型层状 VTe₂ 的大谷极化



可以归因于空间反转对称破缺，导致布里渊区 K 点和 K' 点的两个谷不相等。因此，堆叠模式的变化可以改变层状 VTe₂ 的空间反演对称性，从而显著影响能带结构进一步调整谷极化。

4. 总结与展望

本案例通过第一原理计算，系统地研究了应变和层间耦合对层状 2H-VTe₂ 的电子结构、谷极化和磁各向异性 (MAE) 的影响。结果表明，2H-VTe₂ 单层表现出稳定的面内铁磁基态，居里温度为 377 K，由于 V 3d¹ 电子构型和镜面对称的破坏，可以自发地实现 156.5 meV 的谷极化。随着应变的增加，面内 MA 和谷极化先增大后逐渐减小。根据有效哈密顿量 k·p 模型，谷极化主要是由自发交换场引起的，而非 SOC 效应。此外，对 MAE 的贡献主要来自 V 原子的 d_{xy} 和 d_{x²-y²} 轨道之间的矩阵元差异。不同的堆叠模式将改变层状 2H-VTe₂ 的空间反演对称性，并进一步影响其谷极化。AB 堆叠模型保留了空间反演对称性，导致谷极化显著降低甚至消失；而对于 AA 堆叠模型，空间反演对称被破坏，从而表现出更大的谷极化。2H-VTe₂ 单层具有稳定的面内铁磁态以及自发谷极化，在自旋电子学、谷电子学和光电子器件中具有广阔的应用前景。

参考文献：（对应标准案例-85）

Wang C, An Y. Effects of strain and stacking patterns on the electronic structure, valley polarization and magnetocrystalline anisotropy of layered VTe₂[J]. Applied Surface Science, 2021, 538: 148098.

使用MedeA模块：

- MedeA-Environment
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之电子器件中的应用

原子无序对 Ti_2MnAl 电子性质、磁性影响研究

关键词：Heusler alloys、电子自旋、原子无序、MedeA VASP、DFT

1. 研究背景

自旋电子学是材料科学中发展最迅速的一个分支，也是应用于半导体电子器件的新兴技术。具有高度自旋极化度的材料在这一领域需求量较广，室温金属（HM）具有完美的自旋极化，它们既表现出一个自旋通道的绝缘体特性，又能体现出另一个自旋通道的导体特性，因而被认为是理想的候选材料。无自旋间隙半导体（SGS）具有电子和空穴完美自旋极化（100%）、高载流子迁移率、在自旋极化 n 型和 p 型半导体之间自由切换等特性。文献中报道的 HM 和 SGS 没有考虑晶格缺陷或原子无序，而这些会导致自旋极化减少。本案例中，作者采用实验结合理论方法研究了原子无序对 Ti_2MnAl 电子、磁性及电子输运性质的影响。原子无序对规则立方晶型 Ti_2MnAl 非自旋极化影响较小；而倒立方晶型则保留显著的自旋极化。除了 B2-disordered 及 non-disordered regular cubic phases 是非磁性的，其余结构都是呈亚铁磁性排列。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 搜索了 Ti_2MnAl 结构，并通过 **MedeA Environment** 的 **Random substitution** 创建无序结构：A2-type disorder，Ti 和 Al 原子交换；B2-type disorder，Mn 和 Al 原子交换；D03-type disorder，Ti 和 Mn 原子交换。随后作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法对各个结构进行优化，确定能量最低结构，并进行电子性质和磁性计算。



3. 结果与讨论

3.1 立方 Ti_2MnAl 不同构型分析

作者采用 **MedeA-VASP** 模块优化 inverted (a) 及 regular (b)立方型 Ti_2MnAl 结构（详见图 1），并分析各结构的态密度（见图 2）。通过第一性原理计算分析可知，inverted 型 Ti_2MnAl 呈现无自旋间隙半导体电子特性；而 regular 型 Ti_2MnAl 基本上是无自旋极化、无磁性。此外，inverted 型是完全补充的亚铁磁，净磁化强度为零，有利于避免杂乱磁场对体系的磁性影响，此功能极具吸引力。

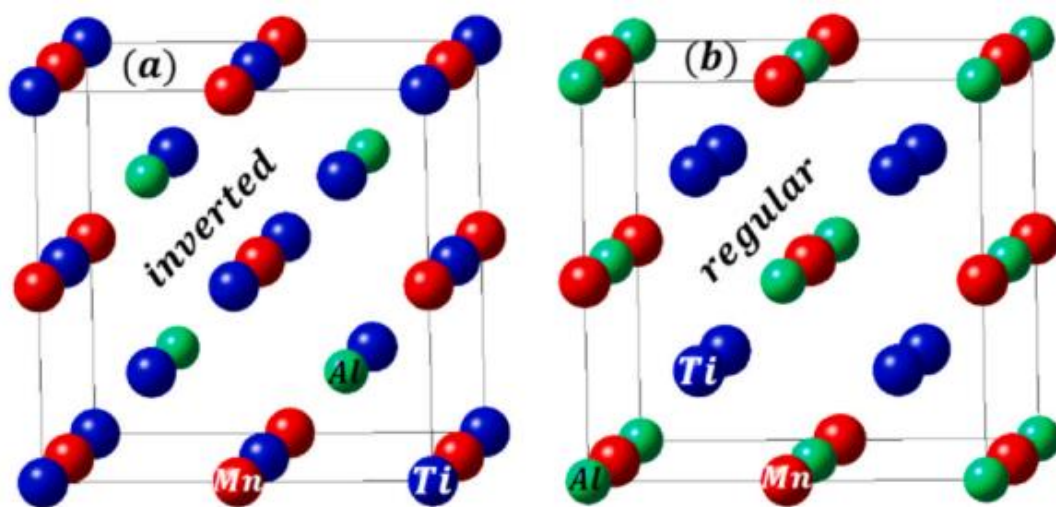


图 1 Ti_2MnAl 不同构型

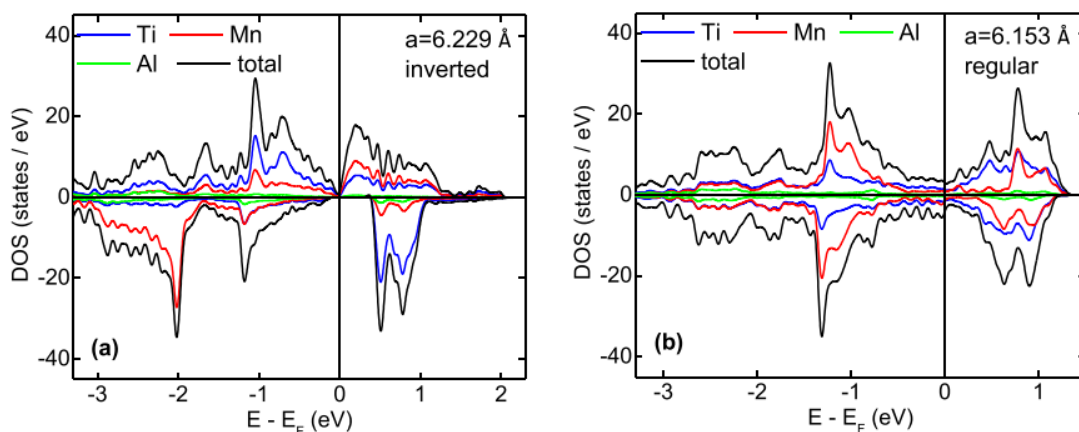


图 2 Ti_2MnAl 不同构型态密度



3.2 Ti_2MnAl 无序结构分析

为更深入了解原子无序对 Ti_2MnAl 结构影响，作者创建了三种无序构型：

A2-type disorder, Ti 和 Al 原子交换； B2-type disorder, Mn 和 Al 原子交换；

D03-type disorder, Ti 和 Mn 原子交换。作者通过 **MedeA-VASP** 模块优化各个

无序结构，同时分析各结构态密（见图 3）及磁性（见表 1）。根据计算分析可

知，三种类型原子无序对 Ti_2MnAl 结构非自旋极化性质影响较小，同时这三种

无序构型都破坏了 inverted 型 Ti_2MnAl 无自旋间隙半导体性质，A2 及 B2-

disorder 结构仍保留高度自旋极化（约 50%和 74%），D03-disorder 自旋极化则

降低到 10%以下。

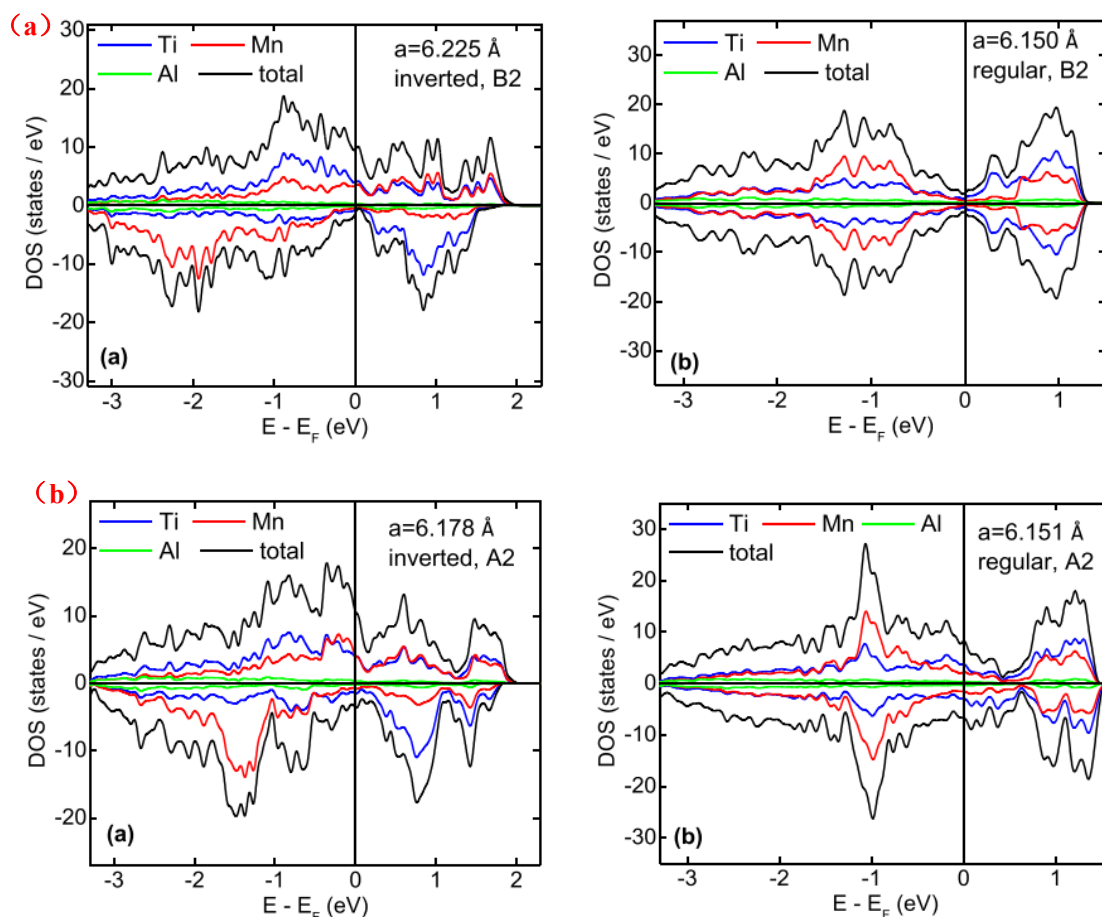


图 3 (a) B2-disorder Ti_2MnAl DOS； (b) A2-disorder Ti_2MnAl DOS

表 1 Ti_2MnAl 各构型磁排列及自旋极化



	Crystal structure	Magnetic alignment	Spin-polarization (%)
1	Inverted, no disorder	ferrimagnetic	99.9%
2	Inverted, A2-disorder	ferrimagnetic	49.5%
3	Inverted, B2-disorder	ferrimagnetic	73.8%
4	Regular, no disorder	non-magnetic	-15.4% (see caption)
5	Regular, A2-disorder	ferrimagnetic	10.1%
6	Regular, B2-disorder	non-magnetic	-0.1%
7	Inverted, D0 ₃ -disorder	ferrimagnetic	8.7%
8	Regular, D0 ₃ -disorder	ferrimagnetic	16.8%

3.3 Ti₂MnAl 各结构能量分析

接着作者采用 **MedeA-VASP** 模块分析 Ti₂MnAl 各构型结构能量，见图 4。

B2-disorder-regular cubic Ti₂MnAl 结构能量最低，同时计算发现此结构是非磁性的。能量次低结构是非原子无序 regular cubic 结构，而其余结构能量差别较小，表明在机械应变下这些结构可能发生转变。Ordered 及 B2-disorder inverted cubic Ti₂MnAl 结构表现出完美或近乎完美的补偿亚铁磁排列。

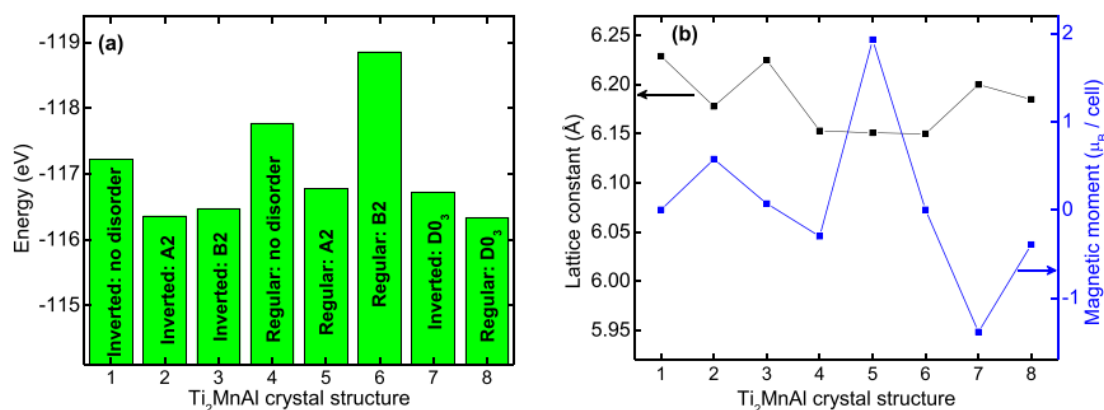


图 3 (a) Ti₂MnAl 各结构能量； (b) Ti₂MnAl 各构型晶格参数

4. 总结与展望

本案例中，作者通过实验结合理论方法，分析三种原子无序，即 A2、B2 及 D03-disorder Ti₂MnAl 各结构电子性质及磁性。原子无序对规则立方晶型



Ti₂MnAl 非自旋极化影响较小；而倒立方晶型则保留显著的自旋极化。除了 B2-disordered 及 non-disordered regular cubic phases 是非磁性的，其余结构都是呈亚铁磁性排列，理论值与实验值一致。本案例的研究具有非常重要的科学意义，有助于设计和开发自旋电子器件。

参考文献：（对应标准案例-104）

Pavel V. Lukashev. et. al. Effect of atomic disorder on electronic, magnetic and electron-transport properties of Ti₂MnAl. Journal of Alloys and Compounds 895 (2022) 16265

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA-VASP**



MedeA 在半导体材料之电子器件中的应用

铜微结构晶间脆性失效机理分析

关键词：金属化层、Cu、微观结构、晶界、偏析、MedeA VASP、DFT

1. 研究背景

Cu 具有优异的导电性和导热性，广泛用作微电子器件、发光二极管和微机电系统中。其中，器件的长期稳定性还需要金属触点的高机械性能。为了提高金属层的机械强度，通常在电沉积过程中引入添加剂。从而减小晶粒尺寸来控制并显著改善金属的强度和延展性，即 Hall-Petch 效应。然而，其中一些添加剂在温度升高时实际上会导致微观结构脆化。因此需要研究不同添加剂对机械性能可能产生的不利影响。本案例中，作者采用实验结合原理研究了高温下电沉积 Cu 微观拉伸样品从晶间塑性到晶间脆性失效的转变。研究发现，不同添加剂对 Cu 微观结构影响不同，对于块体 Cu，已经表明添加少量 Ti、V 和 Zr 可以减少高温下的脆化，而 B、Nb、Fe 和 Ag 显著强化 Cu 晶界。

2. 建模与计算方法

作者采用实验已知的结构信息创建了面心立方 Cu 结构，然后通过 **MedeA Environment** 中的 **Builders Surface** 创建 Cu(001)和(111)表面，采用 **MedeA Interface Builders** 创建 $\Sigma 5$ (001)和 $\Sigma 7$ (111)扭转晶界，并创建 S、Cl 掺杂结构。随后作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法对结构进行优化，优化过程中所有原子都弛豫，并计算杂质偏析能及界面分离能。

3. 结果与讨论

3.1 实验结果



作者通过光刻工艺和液体溶液电解沉积制备不同晶粒尺寸 Cu 膜结构（样品类型 A 和 B），并在 293 K 至 673 K 的温度范围内进行机械测试，随着温度升高，样品 A 屈服强度、极限拉伸强度和断裂伸长率急剧下降；随后分析 Cu 膜样品塑性变形，A 样品在较高温度下裂纹主要沿晶界发生，表明晶界脆化。B 型样品在所有温度下都伴随着晶内断裂的延展行为以及滑移台阶的形成（见图 1.）；进一步化学分析表明，样品 A 和 B 中 S 和 Cl 两者含量显着更高。实验表明这些杂质在晶界处有相当大的富集。

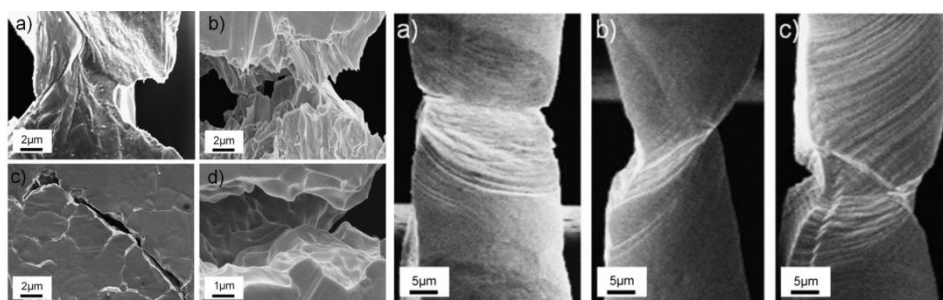


图 1 样品 A 和 样品 B 在温度为 293 K、473 K 和 673 K 的变形行为

3.2 结构创建

为更深入了解 Cu 微观拉伸样品从晶间塑性到晶间脆性失效的转变，作者实验结合理论，进一步研究。作者采用实验已知的结构信息创建了面心立方 Cu 结构，随后创建 Cu(001)和(111)表面，采用 **MedeA Interface Builders** 创建 Cu $\Sigma 5(001)$ 和 $\Sigma 7(111)$ 扭转晶界，扭转晶界晶胞中分别有 240、336 个原子。为了研究不同添加剂对 Cu 微结构影响，作者将 S 和 Cl 原子掺杂到 Cu 板层中心及边界。图 1 采用 MedeA 创建的 Cu $\Sigma 5(001)$ 晶界模型及 Cl 原子位于 Cu 微观结构的晶粒中心和晶界边处结构。

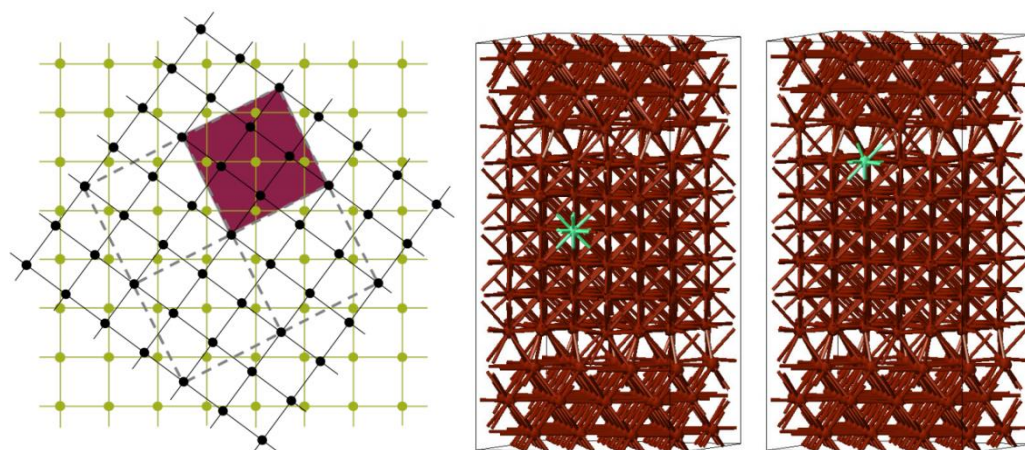


图 2 $\Sigma 5(001)$ 扭转晶界模型；Cl 原子位于 Cu 微观结构的晶粒中心和晶界处模型

3.3 杂质偏析能分析

接着作者采用 **MedeA-VASP** 模块优化各构型结构，并计算 Cl 和 S 杂质在 Cu 中偏析能。通过密度泛理论计算表明，S 和 Cl 杂质从 Cu 晶粒内部向 $\Sigma 5(001)$ 和 $\Sigma 7(111)$ 晶界边界偏析，在所有情况下偏析能都为负值（见表 1），并且表面偏析能都低于晶界偏析能。从表 1 中可知，与 S 杂质相比，Cl 在自由(001)和(111)表面具有更高的偏析倾向，因为 Cl 可以更自由地与相邻 Cu 原子成键。

表 1 Cl 和 S 在 Cu 中偏析能 ΔE_{seg}

	ΔE_{seg} [kJ/mol]	
	Cl	S
GB segregation, $\Sigma 5$ (001)	-69.9	-54.3
surface segregation, (001)	-321.5	-145.3
GB segregation, $\Sigma 7$ (111)	-53.5	-56.3
surface segregation, (111)	-272.0	-129.9

3.4 界面分离能分析

为了更好研究 Cu 微观结构，作者采用 **MedeA-VASP** 模块分析纯铜以及具有相应浓度 S 和 Cl 杂质的 Cu 微观结构的自由表面能量和界面总能量，从而



进一步获得分离能。通过计算分析表明，S 和 Cl 都会导致 $\Sigma 5(001)$ 和 $\Sigma 7(111)$ 晶界分离能降低（见表 2），Cl 杂质对界面分离能影响要更大，导致晶界结合能力急剧减弱。Cu 微观结构中晶粒边界处断裂，是由 Cl 杂质造成的。

表 2 纯 Cu 及含 Cl、S 杂质 Cu 各结构分离能

	c_{imp} [1/nm ²]	E_{sep} [J/m ²]		
		Pure Cu	Cl	S
$\Sigma 5(001)$	0.77	1.08	0.82	1.01
$\Sigma 7(111)$	0.62	1.13	0.89	1.04

4. 总结与展望

本案例中，作者通过光刻工艺和液体溶液电解沉积制备不同晶粒尺寸 Cu 膜结构，并结合 DFT 计算研究了 S 和 Cl 杂质从板层和晶粒中心区域到表面和晶界的偏析，以及对晶界解离的影响。更深入地了解实验上观测到的失效起源。本案例的研究具有非常重要的科学意义，有助于设计和开发高性能 Cu 高温薄膜。

参考文献：（对应标准案例-80）

A. Wimmer, et. al. Temperature dependent transition of intragranular plastic to intergranular brittle failure in electrodeposited Cu micro-tensile samples. Materials Science & Engineering A 618 (2014) 398-405

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP
- MedeA Interface Builder



MedeA 在半导体材料之发光器件量子点中的应用

共轭芳族配体表面修饰 CsPbBr₃ 量子点及其稳定的光学性质

关键词：CsPbBr₃，结构性质， MedeA VASP， DFT

1. 案例背景

最近，无机卤化物钙钛矿量子点 (IHPQDs) 因出色的光学特性而在发光二极管，激光器，光电探测器和太阳能电池中备受关注，但湿度，热量和光照的影响极大地限制其实际应用。目前，使用常规配体来避免量子点聚集以及保护其遭受外部环境损害的效果并不理想。本案例中，作者通过配体交换实验成功获得共轭芳族配体表面修饰的卤化钙钛矿量子点，改善稳定性同时也调节了光学性能。并结合第一性原理计算分析实验现象的内在机理。

2. 建模与性质计算

作者通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 CsPbBr₃ 晶体结构。采用 **Surface Builder** 构建 CsPbBr₃ (001) 表面，利用 **Supercell Builder** 建立了 2×2×1 超晶胞模型，随后用 **Molecular Builder** 建模工具绘制简化后的配体结构。最后创建配体修饰表面的初始模型。作者使用 **MedeA-VASP** 模块基于 DFT 理论对各种体系进行结构优化并分析其几何性质。

3. 结果分析

3.1 实验结果

作者对制备的表面改性量子点进行了测试分析，结果表明其红外吸收峰存在约 10 cm⁻¹ 的化学位移 (图 1a)，以及强光照射 72 小时后无明显聚集和降解 (图 1b 和 c)。共轭芳族配体修饰 QD 的 PL 发射光谱具有轻微红移 (图 1d)，且所



有经过表面改性处理的样品都保留了狭窄的 PL 发射峰。此外, UV 吸收光谱也有红移现象(图 1e)。实验推测, 共轭咪唑环可通过最高占据分子轨道(HOMO)能级提升量子点的价带, 从而导致相对尖锐的吸收边和红移。作者也根据 Tauc 曲线法估算带隙, 结果显示咪唑鎓阳离子表面改性后的量子点带隙值减小。

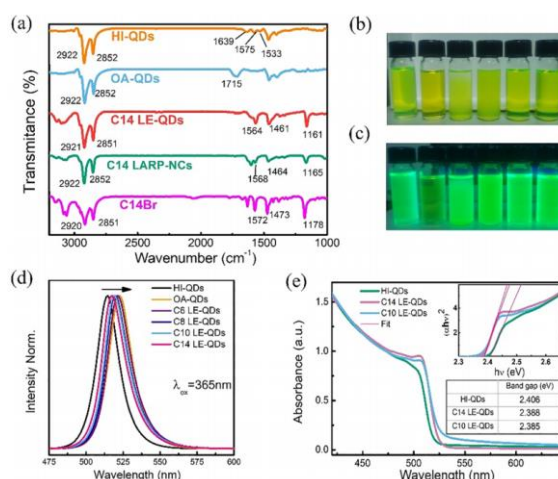


图 1 (a) 样品的 FTIR 光谱, (b) 在日光下和 (c) 在紫外光照射下的 QD 溶液照片 (d) 归一化 PL 光谱, (e) 吸收光谱和通过 Tauc 曲线拟合的带隙

3.2 理论分析

作者为了解释实验现象, 深入理解共轭芳族配体与 CsPbBr_3 之间的相互作用, 进行了 DFT 计算。使用 **Medea-VASP** 对 CsPbBr_3 表面吸附咪唑鎓离子结构进行优化, 以了解空间位阻和配位对配体连接的影响, 如图 2。

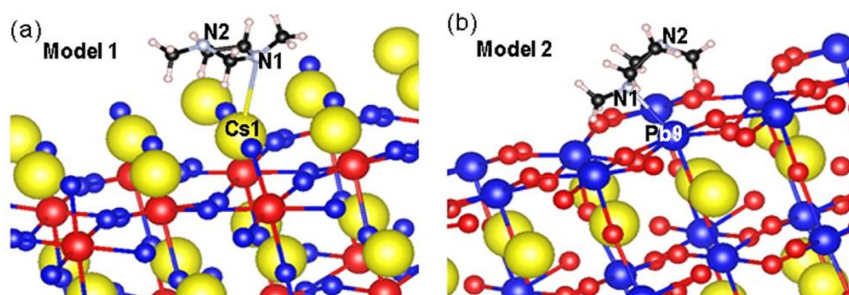


图 2 咪唑阳离子的结构模拟结果: (a) 与表面 Cs^+ 相互作用, 和 (b) 与表面 Pb^{2+} 相互作用。图中显示了咪唑鎓阳离子上的 N 原子与 QDs 表面上最接近的金属离子的可能配位

表 1 列出了咪唑环上的 N 原子与最近邻金属中心 (Cs1 或 Pb9) 之间的距离。Pb9 和 N2 的键长达到 $2.91\text{\AA}$, 表明咪唑鎓阳离子与 Pb^{2+} 之间存在较好的键



合。由于空间位阻, N1-Pb9 距离变长。相反, 阳离子上的两个 N 原子都远离表面 Cs^+ , N1 和 N2 与 Cs^+ 的距离分别为 3.95Å 和 4.74Å。表 1 计算结果还表明, 配体附着在 Pb^{2+} 上时可以释放更多的能量, 而降低体系总能量, 即咪唑离子可能会沉积在量子点表面, 这与之前的实验分析结果一致。

	Bonds	Bond length (Å) initial → optimized	Relaxation energy (eV)	Optimized total energy (eV)
Model 1	N1→Cs1 N2→Cs1	3.10→3.95 3.26→4.74	- 3.50	- 354.52
Model 2	N1→Pb9 N2→Pb9	3.18→4.16 2.82→2.91	- 10.46	- 356.71

表 1 优化的表面结构的参数

4 . 总结

作者采用共轭芳族配体表面改性卤化钙钛矿量子点, 并通过实验得到的 FTIR, UV 吸收光谱以及 PL 衰减变化, 推断与配体有潜在关系。再由 **MedeA-VASP** 理论模拟解释并分析了内在机理, 即表面结构的空间位阻和配位效应使得咪唑鎓阳离子与表面 Pb 具有强键合。因此卤化钙钛矿量子点的表面修饰有望改善其稳定性和调节光学性能。作者基于共轭芳族配体的量子点表面工程, 提出了将改性量子点作为柔性器件墨水和 WLED 中磷光体的应用。

参考文献: (对应标准案例-62)

Yifei Zhao, Ruirui Yang, Wei Wan et al., Stabilizing CsPbBr_3 quantum dots with conjugated aromatic ligands and their regulated optical behaviors, Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124453

使用 MedeA 模块:

- MedeA-InfoMaticA
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之发光器件中的应用

g-C₃N₄/WSe₂ 异质结构的电子结构及其光学性质调控

关键词：二维材料，能带，光学，MedeA VASP，MedeA Interface builder

1. 案例背景

单层 WSe₂ 具有直接带隙特征，以及红外可见光范围内较大的吸收系数，和光致发光中高的量子产率，可满足大多数电子和光电设备的要求。另外，石墨相的氮化碳（g-C₃N₄）是一种较软的聚合物，有良好的化学稳定性和光催化性能。通过构建范德华异质结可以融合不同材料的优异性能，并有效地调节二维材料的带隙、载流子浓度和层间电荷转移量，从而优化其在光吸收、光致发光等方面的性能。

2. 建模与性质计算

作者通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 数据库搜索 g-C₃N₄ 和 WSe₂ 晶体结构。利用 **MedeA** 基本建模工具 **Surface Builder** 创建表面模型，然后通过 **Supercell Builder** 扩建表面，g-C₃N₄ 和 WSe₂ 表面分别扩展至 2×2×1 和 3×3×1。通过 **Interface Builder** 搜索符合要求的 g-C₃N₄/WSe₂ 界面结构。作者基于 **MedeA-VASP** 模块计算了异质结的几何结构和电子性质，讨论 g-C₃N₄/WSe₂ 异质结构的电子结构和光学特性，并施加外电场和平面内双轴应变调节其电子结构和光学性质。

3. 结果分析

3.1 几何结构



采用 **Interface Builder** 搜索到由 2×2 g- C_3N_4 单层和 3×3 WSe_2 单层按照不同堆叠方式构成的 g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结。作者使用 **MedeA-VASP** 模块进行结构优化, 得到的晶格常数为 $10.083 \text{ \AA}$ 。两种材料之间的晶格失配仅为 1.2% , 晶格非常匹配。同时计算了四种堆叠构型的总结合能 (E_b)、层间距 (d)、总厚度 (T) 和键长 (L), 发现 D 构型具有更低的结合能, 并用于后续性质研究。

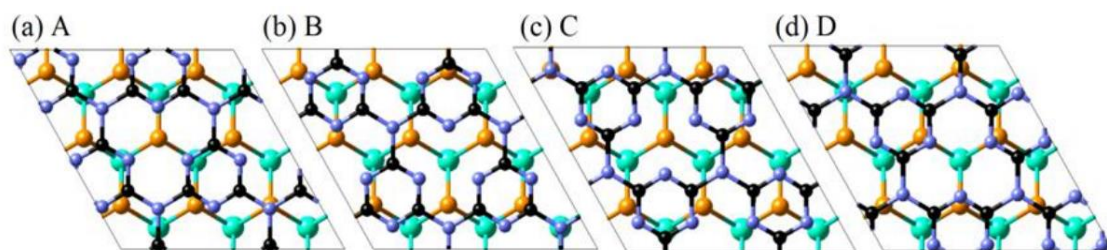


图 1 g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结的四种 (a) A, (b) B, (c) C 和(d) D 几何优化结构

3.2 性质分析

图 2 (a) 为 g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构的几何优化结构和能带结构。异质结具有直接带隙 (1.395 eV) 的半导体特征。考虑自旋轨道耦合 (SOC) 修正, 带隙减小了约 284 meV , 并在 CBM 和 VBM 发生自旋劈裂, 分别为 28 meV 和 478 meV 。

吸收光谱如图 2 (b)所示, 新材料的吸收光谱扩展到整个紫外-可见光吸收区域, 并表现出更强的紫外吸收, 紫外-可见光利用率比其单一材料更高。然而, g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构属于 I 型能带对准, 光生载流子复合率相对较高, 即实际载流子寿命较短, 不利于对可见光的充分利用。因此, 接下来作者讨论了施加外部垂直电场和平面内双轴应变来调节异质结的能带结构和光学性质。

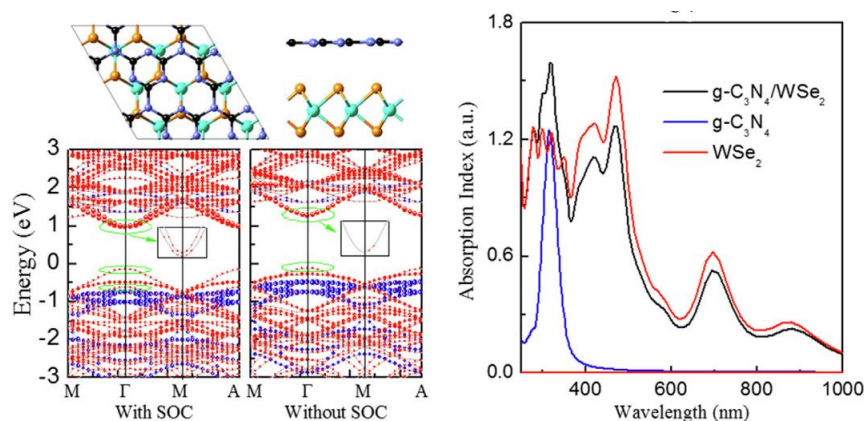


图 2 (a) g-C₃N₄/WSe₂ 异质结构的几何优化结构和能带结构（蓝色和红色标记分别表示 g-C₃N₄ 和 WSe₂ 层）；(b) g-C₃N₄ 和 WSe₂ 单层及 g-C₃N₄/WSe₂ 异质结的吸收光谱

作者利用 **MedeA-VASP** 模块计算了不同电场下 WSe₂ 和 g-C₃N₄ 层相对于真空能级的带边位置（考虑 SOC）以及其功函数 (W_{fun}) 的变化。如图 3 (左) 所示，电场由 -0.6 V/Å 变为 0.6 V/Å，WSe₂ 层 W_{fun} 单调递减，从 8.851 eV 降至 -0.172 eV，而 g-C₃N₄ 层 W_{fun} 从 -1.455 eV 增加至 10.443 eV。另外，两者对电场敏感度的悬殊差异导致异质结发生 I 型到 II 型的转变，从而使得光生电子-空穴对得到了高效分离，有利于提高光催化活性（示意图见图 3(右)）。表明通过电场可以有效调节异质结的能带结构，抑制光生电子和空穴复合。

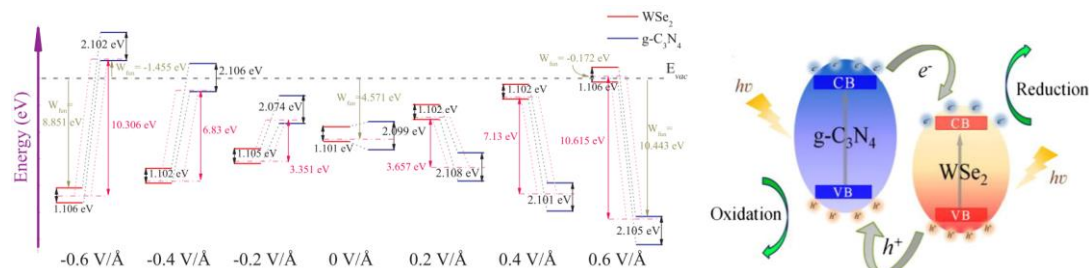


图 3 WSe₂ 和 g-C₃N₄ 层在电场中相对于真空能级的带边位置变化（左）和异质结构的光生载流子分离示意图（右）

通过拉伸或者压缩晶胞可以引入一定程度的应变，键长被拉伸（压缩），使得原子之间的距离变远（近）。导致原子层的电荷密度发生明显变化，使层间的电荷重新分布，如图 4 (a)所示。g-C₃N₄/WSe₂ 异质结的吸收峰在拉伸应变下发生明显的红移，而在压缩应变下表现出蓝移趋势，这与带隙随拉伸（压缩）应变



的增加而逐渐减小（增加），从而导致电子的跃迁能降低（增大）有关，如图 4 (b)所示。

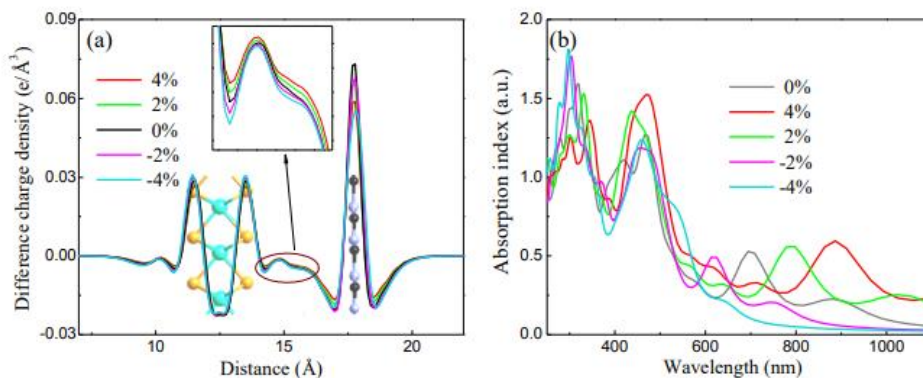


图 4 g-C₃N₄/WSe₂ 异质结构在不同应变下的 (a) 差分电荷密度和 (b) 吸收光谱

4 . 总结

作者采用 **MedeA-VASP** 模块在考虑 SOC 的情况下，通过第一性原理计算，详细研究了外部电场和双轴应变对 g-C₃N₄/WSe₂ 范德华异质结的电子结构和光学性质的影响。异质结存在极低的晶格失配度（1.2%），表现出 I 型能带对准，具有良好的紫外可见光吸收能力。当施加外电场时，其带隙减小且发生 I 型到 II 型能带对准过渡。应变将导致直接-间接带隙转变，并导致吸收光谱上明显的吸收峰红移和蓝移现象。因此，二维 g-C₃N₄/WSe₂ 异质结在光电子学方面具有一定的应用潜力。

参考文献：（对应标准案例-63）

JiaXin Ye, et al., Appl. Surf. Sci., 501, 144262 (2020)

使用 MedeA 模块：

- MedeA-InfoMaticA
- MedeA-VASP
- MedeA-Interface Builder



MedeA 在半导体材料之电子器件中的应用

稀 As-InGaNAs 量子阱的红光发射激光器应用

关键词： InGaNAs，能带性质，光学增益，MedeA VASP

1. 案例背景

III 族氮化物半导体合金在固态照明, 高速电子器件和太阳能光伏具有广泛的应用前景。InGaN 合金材料用于红光发射激光二极管 (LDs) 仍存在许多问题。最近研究人员提出采用稀阴离子半导体 (例如稀砷氮化镓) 作为红光发射的替代材料。然而, 目前尚缺乏关于稀 As-InGaNAs 合金的文献报道。因此, 本案例设计基于稀 As-InGaNAs 合金的量子阱, 并对基本电子性质进行计算, 此项工作对于理解半导体在红光 LDs 中实现的潜力至关重要。

2. 建模与性质计算

作者通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 数据库搜索氮化镓结构。然后通过 **Supercell Builder** 创建 GaN 超晶胞, 包含 72 个原子。采用 **Substitutional Search** 掺杂取代工具, 用一个砷 (As) 原子替代氮 (N) 原子, 而用 4 个铟 (In) 原子取代镓 (Ga) 原子。超晶胞由 4 个 In 原子、32 个 Ga 原子, 35 个 N 原子和 1 个 As 原子组成, 对应于 $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$ 合金中 In 和 As 含量分别为 11.1% 和 2.78%。作者基于 **MedeA-VASP** 模块计算了合金的几何结构和电子性质, 使用剪刀算符来解决由 GGA 近似引起的计算误差, 从而得到稀 As-InGaNAs 合金的带隙。

3. 结果分析

3.1 几何结构



采用 **Substitutional Search** 掺杂取代工具构建不同含量合金的两种方法：

(a) 改变超晶胞中取代 Ga 原子的 In 原子数目，同时用 1 个 As 原子替换 1 个 N 原子， (b) 变化超晶胞尺寸来改变 In 和 As 含量，此方法通过重复移动 In 原子将其分开，从而解决了超晶胞中的 In-N 团聚问题。如图 1 即为包含 128 个原子的稀 As-InGaNaS 超晶胞模型。作者采用 **MedeA-VASP** 模块优化不同含量的合金结构，用于电子性质计算和分析。

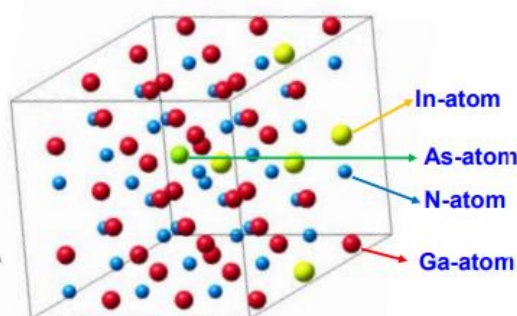


图 1 稀 As-InGaNaS 超晶胞图示，其中包含 128 个原子，As 含量为 1.56%

3.2 性质分析

In 和 As 含量分别高达 20.3% 和 3.13% 时的稀 As-InGaNaS 合金带隙，如图 2 所示。与传统的 InGaN 材料相比，As 含量为 1.56% 的 InGaNaS 合金带隙减小。当砷含量增加到 3.13% 时将进一步减小，甚至降到 1.9 eV。InGaNaS 合金带隙的急剧减小来自于 In 原子对 InGaN 体系价带的强烈影响，以及约 20% 的 In 含量对导电性和价态的影响。

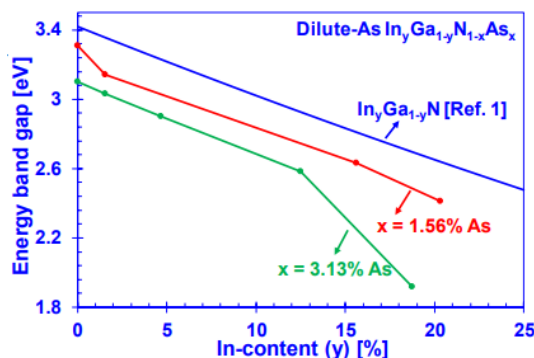


图 2 稀砷 As-InGaNaS 合金带隙与 In 含量的关系以及与 InGaN 的比较



图 3 给出载流子浓度 $n=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时 30Å 的 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}_{0.97}\text{As}_{0.03}/\text{GaN}$ QW 能带谱图。与常规 InGaN QW 相似, 在 $\Gamma_{\text{C1-HH1}} = 17.5\%$ 电子-空穴波函数重叠。然而, 稀 As- InGaNAs QW 在跃迁能量表现出明显的红移时低至 1.88 eV, 因此可以应用适当的 QW 设计来解决低 $\Gamma_{\text{C1-HH1}}$ 的问题。

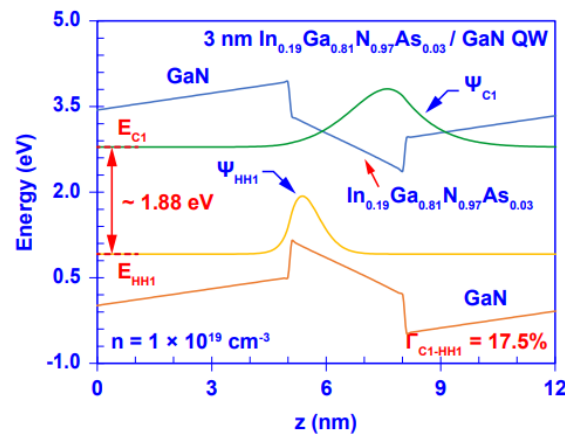


图 3 30Å 的 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}_{0.97}\text{As}_{0.03}/\text{GaN}$ QW 的能带排列以及电子和空穴波函数

图 4 显示了 30Å 的 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}_{0.97}\text{As}_{0.03}/\text{GaN}$ QW 和常规 30Å $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}/\text{GaN}$ QW 的光学增益特性, 其中载流子密度为分别从 $n = 1-8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $n = 1-5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 变化。与传统的 InGaN QW 相比, 新型稀 As- InGaNaS QW 的光学增益谱有明显的红移, 且在更高的载流子密度下具有可比的光学增益值。因此, 提出了与常规 InGaN QW 相比, 在增加电子-空穴波函数重叠方面的改进和其他设计方面的建议。

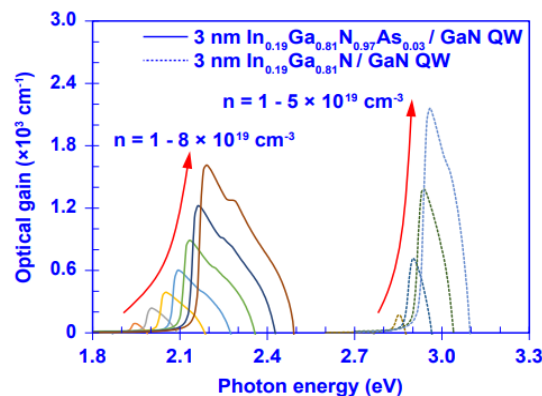


图 4 30Å 的 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}_{0.97}\text{As}_{0.03}/\text{GaN}$ QW 和常规 30Å 的 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}/\text{GaN}$ QW 的光学增益特性, 其载流子密度分别为在 $n = 1-8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $n = 1-5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。



4 . 总结

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对对 In 含量高达~20%且 As 含量达~3%的稀 As-InGaNaS 半导体的光学性能进行了 DFT 计算。研究揭示了将微量 As 杂质 (~3%) 掺入 InGaN (In~20%) 体系中, 发射波长出现了明显的红移, 保留直接带隙半导体性质。此外, 分析了 30 Å $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}_{0.97}\text{As}_{0.03}/\text{GaN}$ QW 的能带排列, 光学增益特性和自发发射率特性, 并与传统的 30 Å $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}/\text{GaN}$ QW 体系进行比较。提出稀 As-InGaNaS 可以用作未来红光二极管激光器的有源区材料。

参考文献: (对应标准案例-65)

Damir Borovac, et al., 2018 IEEE Photonics Conference (IPC)

使用 MedeA 模块:

- MedeA-InfoMaticA
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之发光二极管中的应用

通过结构设计在零维锰(II)杂化材料中实现能被蓝光激发的绿光发射晶体

关键词：绿色发光单晶、锰（II）混合物、高共价性、白光二极管

1. 案例背景

在过去的 30 年里，锰（II）因其可调的发光性能和与敏化剂共掺杂时的高发光效率而在发光材料领域受到前所未有的关注，是适用于白光发光二极管的有潜力的发光材料。然而，二价锰的 d-d 之间的跃迁使得材料在没有敏化剂的情况下吸收蓝光而发射光的能力弱。虽然有一些具有强蓝光吸收掺杂 Mn^{2+} 的荧光粉，但对如何实现这一目标还没有系统的研究。另外一个严重的问题是 Mn^{2+} 离子之间强烈的相互作用力。引入较大的长烷基链有机间隔物不仅会降低 Mn^{2+} 发射的浓度猝灭效应，而且可能会降低杂化 Mn^{2+} 的格位对称性。大的烷基链有机间隔物可以形成零维（0D）无机锰多面体，这有利于研究孤立配体的轨道杂化。本研究采用离子液体分离 MnX_n （X 为配体）的策略，设计了两个新的杂化化合物，密度泛函理论（DFT）模拟表明 Mn-Br 键轨道杂化程度较高，揭示了高定域电子结构和混合轨道对 Mn-Br 键的贡献，这是导致光学跃迁的原因。

2. 建模与计算方法

本案例研究了具有孤立体系的 MnX_4^{2-} 四面体结构的两个化合物 $C_{12}H_{30}N_2MnBr_4$ （化合物 1）和 $C_{16}H_{38}N_2MnBr_4$ （化合物 2）。作者通过 **MedeA Environment** 创建了这两个化合物结构，然后采用 **MedeA-VASP 模块**，选用基于广义梯度近似（GGA）的 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）交换相关泛函，进行结构优化和单点能计算，并考虑了自旋极化。计算时设置的平面波截断能为



400 eV, 使用 k 点间距为 0.25/Å, 形成了一个以Γ点为中心的 3×3×2 网格。能量和力的收敛标准分别为 1×10^{-4} eV 和 0.02 eV/Å。

3. 结果与讨论

3.1 实验部分

化合物 1 和 2 的实验 PXRD 图案如图 1a 和 1c 所示, 化合物 1 的晶胞由 8 个独立的有机阳离子和 8 个单体 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 阴离子基团组成 (图 1b), 所有阳离子都是有序的, 化合物 2 的结构与化合物 1 类似 (图 1d)。为了确认这些化合物的结构, 进行了 FTIR 和拉曼光谱表征, 结果显示在图 1e 和 f 中。

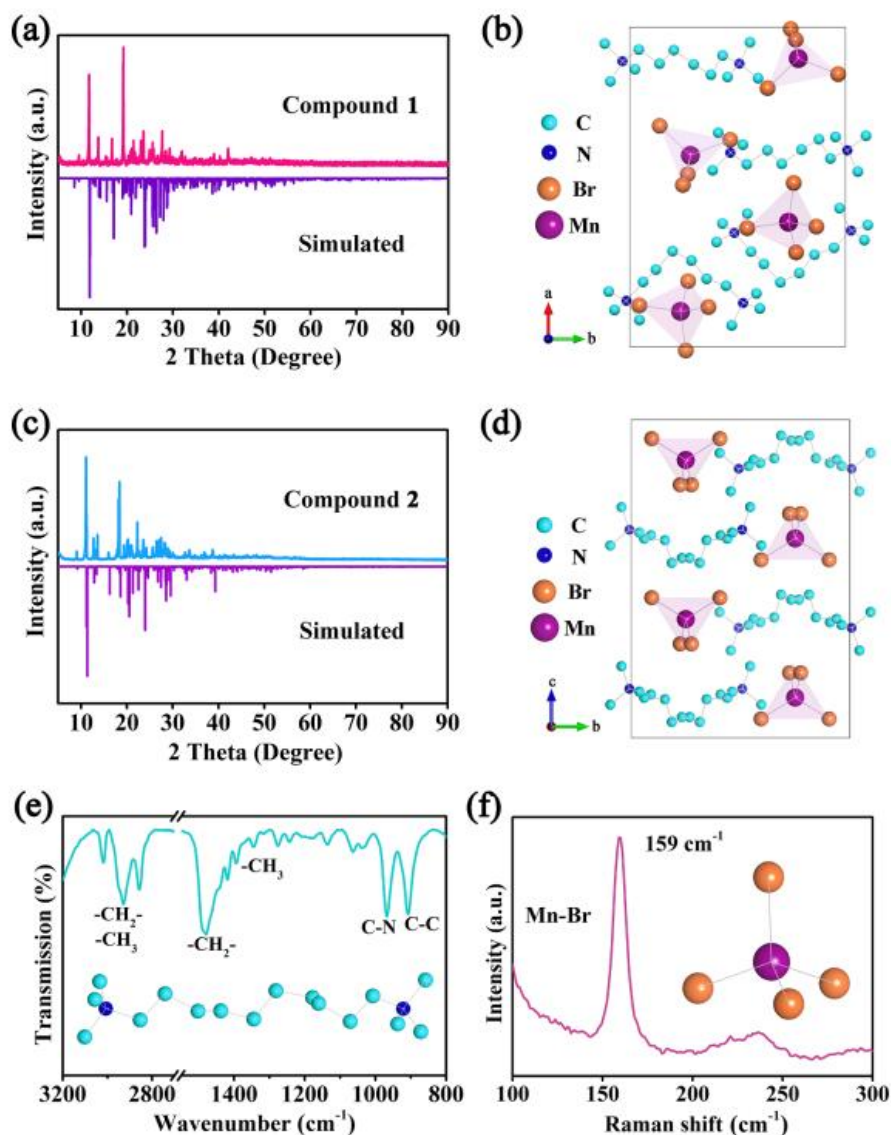




图 1. (a, b) 化合物 1 的 PXRD 图样和结构 (c, d) 化合物 2 的 PXRD 图样和结构 (e) 化合物 2 的 FTIR (f) 化合物的拉曼光谱

化合物 2 的 PL 和 PLE 光谱如图 2a 所示, 在蓝光照射下, 单晶显示出明亮的绿光发射。在 10 至 300K 范围内化合物 2 的具有温度依赖性的 PL 性质 (图 2b)。两种化合物的 PL 强度的显著降低 (如图 2c 所示) 也应归因于根据构型坐标模型 (图 2d) 通过激发态和基态之间的交叉点增加的非辐射传输。在这两种化合物中都观察到了约 400 μ s 的寿命。

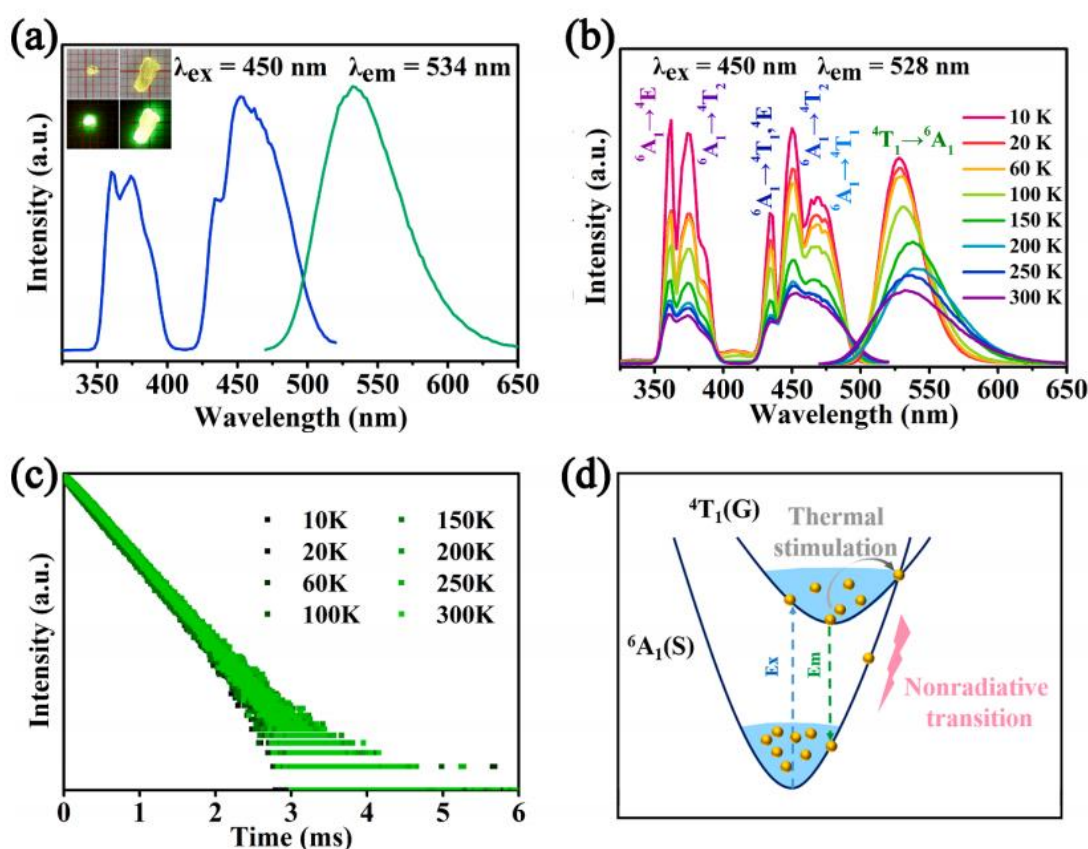


图 2. (a) 化合物 2 的 PLE 和 PL 光谱。460nm 激发的化合物 2 的 (b) PLE 和 PL 光谱以及 (c) PL 衰减曲线。 (d) Mn^{2+} 基态和激发态的构型坐标图。

3.2 理论分析

作者通过 **MedeA VASP** 模块计算了化合物的能带结构图 (图 3a), 可以看出, 禁带宽度大概为 3.20 eV。分波态密度 (图 3b) 可以看出 Mn 3d 轨道对费米能级附近有很大的能量贡献。另一方面, 有机阳离子的分波态密度也说明化合物有很大的能带间隙。能带和态密度都说明了化合物中 Mn 的 3d 电子是局域的。



MnBr₄²⁻四面体不仅仅在晶体结构上是孤立存在的, 而且在电子结构上也是孤立存在的。DOS 可以表明不同轨道的成键贡献。

表 1 化合物 1 和化合物 2 的各项参数

			Compound 1	Compound 2
Strongest Excitation			363 ~ 450 nm	450 nm
Mn-Mn distance (Å)	min		7.679	9.492
	max		9.694	9.831
	average		9.142	9.624
Mn-Br bond length average (Å)	Mn1		2.4989	2.4879
	Mn2		2.503	–
Site symmetry	Mn1		C ₁	C ₂
	Mn2		C ₁	–
PDOS contribution* (%)	Br 4p		34%	45%
	Mn 3d		63%	52%
PL QY			61%	76%
Huang-Rhys factor			4.735	7.925
Covalency			Moderate	strong

*Calculating range of the PDOS bands from the first two bands below the Fermi energy level (–1.9 eV ~ 0 eV). The percentage is the proportion of PDOS to total DOS.

根据化合物 2 的 DOS 结果 (表 1), Br p 贡献了 HOMO 总能态的 45%, 而化合物 1 的值为 34%。说明在化合物 2 中, Mn-Br 的杂化程度更高。图 3c 显示了化合物 2 的漫反射光谱, 以及采用吸收边缘 Tauc 图方法的嵌入拟合曲线, 带隙的拟合值为 4.67eV, 这与其 PLE 光谱大致一致。图 3d 为前线轨道示意图。

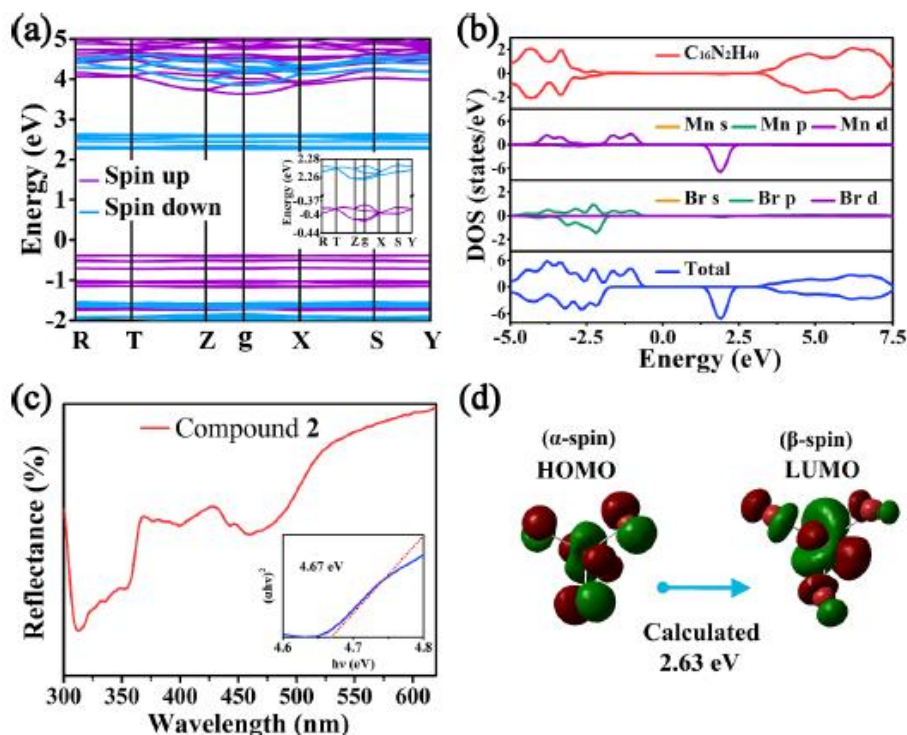


图 3. (a) 能带结构, (b) 总态密度和分波态密度, (c) 漫反射光谱, (d) MnBr_4^{2-} 四面体的 HOMO 和 LUMO 轨道。

4. 总结与展望

综上所述, 作者采用 MnX_4^{2-} 隔离策略, 选择两种具有高空间位阻的离子液体作为间隔物, 设计了两种新的 Mn (II) 杂化化合物, 这两种化合物都具有 0D 结构。孤立的 MnX_4^{2-} 四面体具有强烈的蓝光吸收, 可以实现高效绿色排放。大型有机基团也降低了 Mn 位点的对称性。用实验表征和理论模拟对它们的电子性质进行了系统的研究, 结果表明 Mn-Br 键中 Mn-d 轨道具有高度局域化性质, Br 轨道具有杂化。轨道杂化导致了强烈的蓝光激发和缩短的衰变寿命 ($\sim 400 \mu\text{s}$)。用这些化合物制备的白光 LED 器件通过多次稳定性测试表明器件具有高的发光效率, 最高可达 130 lm/W 。这项研究有利于发现理想的锰化合物, 用于显示器和照明应用。

参考文献: (对应标准案例-83)



Zhang, S.; Zhao, Y.; Zhou, J.; Ming, H.; Wang, C.-H.; Jing, X.; Ye, S.; Zhang, Q. Structural design enables highly-efficient green emission with preferable blue light excitation from zero-dimensional manganese (II) hybrids. Chem. Eng. J. 2021, 421, 129886.

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP



MedeA 在半导体材料之发光材料中的应用

从能垒角度理解 $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 与多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合材料的光致可逆离子交换过程

关键词：混合卤化物、多孔材料、能垒、离子交换、光致变色防伪二维码

1. 案例背景

金属卤化物钙钛矿具有优异的光电性能并且制备方法简单，因此其在发光材料领域备受关注。早年已有研究报道过其光致变色以及在黑暗中快速恢复的现象，但形成机制仍然存在一定的争议，也有许多潜在的问题有待研究，如从扩散能垒与表界面角度理解此过程。 $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 与多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合材料 (CPBC@MYE) 在光照条件下可由红光变为绿光，并且在去掉光源后可快速恢复。密度泛函理论 (DFT) 计算表明，溴取代氯的势垒较高，可以在紫外光的辅助下完成离子交换；但反向的势垒较小，这就是在室温下关闭紫外光照射后，混合钙钛矿中氯和溴的光诱导交换能很快恢复的原因。这种现象是可逆的，并且很容易实现，因此这种复合材料在防伪领域方面显示了很好的应用前景。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建立方 CsPbBr_3 结构，随后用 **Supercell Builder** 创建超晶胞，接着采用 **Substitution Search** 功能将超晶胞中一半的卤素原子替换，构建了 $\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_{12}\text{Cl}_{12}$ 超晶胞，并用类似的方法创建了 $\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_8\text{Cl}_8$ 超晶胞（模型 2）和 $\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_6\text{Cl}_{10}$ 超晶胞（模型 3）。模型 2 中 1/3 的卤素原子被从结构中除去，代表钙钛矿中本征存在的卤素空位；模型 3 代表模型中初始存在不平衡的 Cl/Br 比。然后采用 **MedeA VASP 模块** 计算形成能，选用广义梯度近似



交换相关泛函 GGA-PBE, 用投影缀加平面波描述电子与核的相互作用。K 点选取 $3 \times 3 \times 3$, 截断能为 400 eV, 能量和力的收敛标准分别为 5×10^{-4} eV 和 0.2 eV/Å。

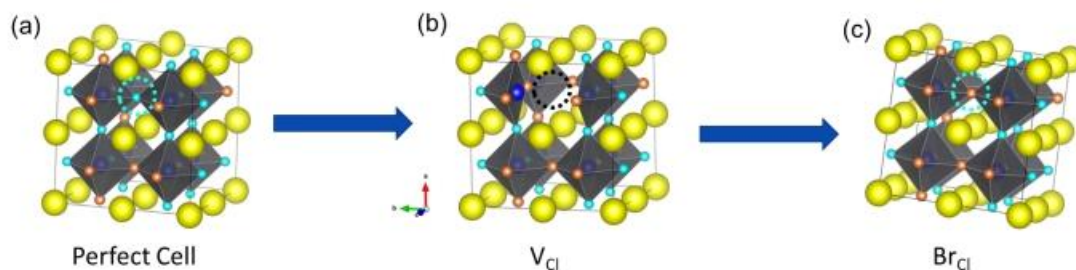


图 1. 在 $\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_{12}\text{Cl}_{12}$ 晶格中引入了一个氯空位, 其结构称为模型 1- V_{Cl} 。对于模型 1- Br_{Cl} , 溴原子被放置在氯空位的同一坐标上。

3. 结果与讨论

3.1 材料表征

首先用 XRD 表征了样品, 如图 2a 所示, 衍射图案由多个尖锐的峰组成, 这些峰与 Y_2O_3 的标准卡相同, 表明具有良好的结晶度。此外, 尽管 Br 掺入引起了一些位移, 但也存在一些与立方 CsPbCl_3 的标准图案相似的信号, 这表明存在 CPBC 纳米晶体。为了评估复合材料的 Eu^{3+} 掺杂效应和相含量, 基于上述 XRD 数据进行了 Rietveld 细化 (图 2b), 已确定两相的比例如图 2b 右上角所示。在图 2c 的 SEM 照片中, 可以清楚地观察到样品的大孔结构。然后通过 TEM 进一步观察了纳米结构, 多孔结构如图 2d 所示。

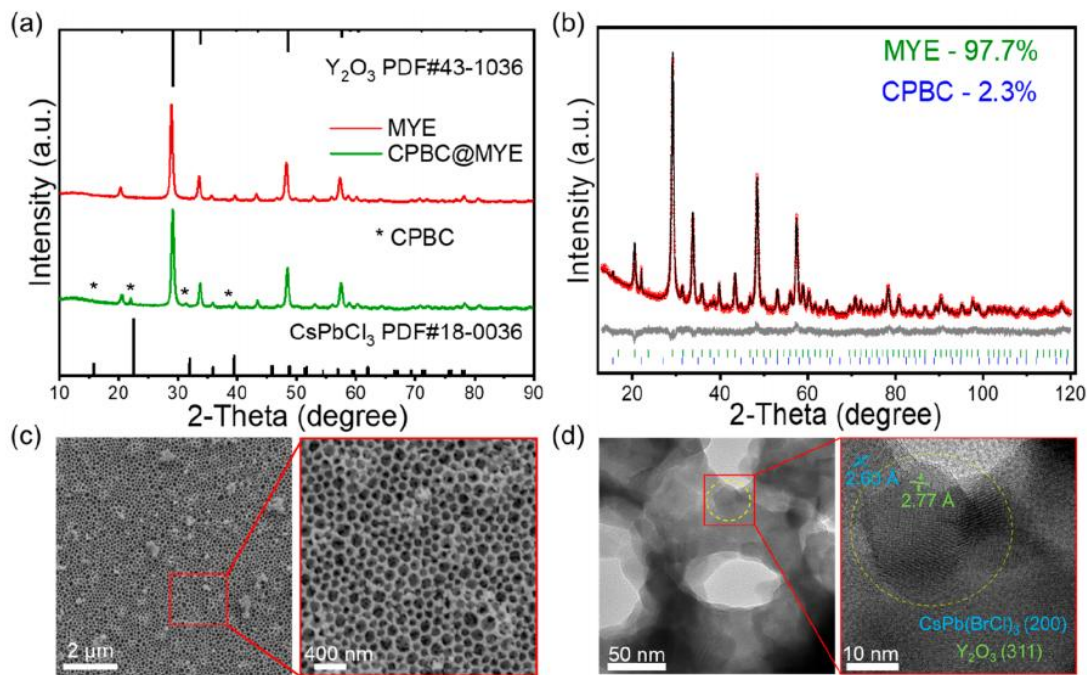


图 2. CPBC@MYE 的 (a) XRD 图谱 (b) Rietveld 细化 (c) SEM 图像 (d) HRTEM 图像。

3.2 发光特性

CPBC@MYE 复合材料在紫外光激发下首先发射温和的红光。不久之后，逐渐出现强烈的绿光。在关闭 UV 激发源后，材料逐渐恢复红光发射，并且在自然光下没有发生明显变化。不到 3 分钟后，在紫外光照射下只能观察到红光发射，绿光将像第一次连续紫外光照射一样逐渐再次出现。该过程如图 3a 所示。使用功率为 42 mW/cm^2 的 375 nm 激光器每 10 秒测量一次 PL 光谱（图 3b），随着时间的推移，可以观察到 PL 强度的明显增加。此外，不同功率下最后阶段的 PL 光谱如图 3c 所示。随着功率的增加，最后阶段的照明强度单调增加，到最后阶段的获取时间也缩短了（图 3d）。

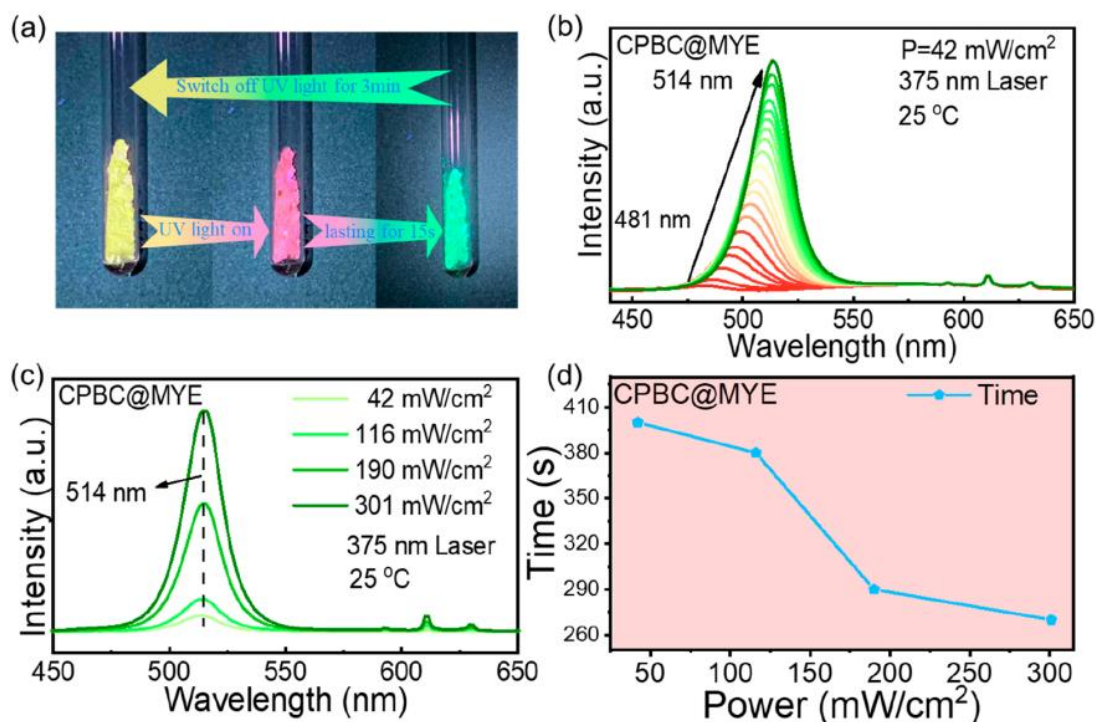


图 3. CPBC@MYE 的发光特性：(a) 暴露于阳光、紫外光和紫外光 15 秒；(b) 使用功率为 42 mW/cm^2 的 375 nm 激光器每 10 秒测量一次 PL 光谱；(c) 在 25°C 下使用 375 nm 激光器在最终（稳定）阶段的功率相关光谱；(d) 达到不同功率的最终（稳定）状态的时间相关性。

3.3 理论计算

作者采用 **MedeA VASP** 对各结构（模型 1、模型 2 和模型 3）进行优化，并分别计算了缺陷的形成能。由于模型 1-VCl 可以看作是混合钙钛矿纳米晶格中 Cl-Br 交换过程的中间阶段，因此它的形成能可以反映交换过程发生所需的能垒。每个 Br-Cl 取代的形成需要克服 3.2 eV 势垒。与原始模型 1 相比，最后阶段（模型 1-BrCl）的形成能为 0.23 eV 。因此，在 $\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_{12}\text{Cl}_{12}$ 中离子交换的反转也需要克服 3.0 eV 的大势垒。所有模型的形成能的计算结果如表 1 所示。

表 1. Cl/Br 交换过程的理论模拟结果，单位为 eV

	Model	Total Energy	Formation energy
<i>Model 1</i> $\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_{12}\text{Cl}_{12}$ (<i>Perfect</i>)	<i>Pristine</i>	-133.7	0
	V_{Cl}	-128.6	3.2
	Br_{Cl}	-133.1	0.23
<i>Model 2</i>	<i>Pristine</i>	-101.0	0



$\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_8\text{Cl}_8$ (Defect-rich)	V_{Cl}	-95.98	3.2
	Br_{Cl}	-99.73	0.97
Model 3 $\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{Br}_6\text{Cl}_{10}$ (Defect-and-Cl-rich)	Pristine	-99.24	0
	V_{Cl}	-95.17	2.3
	Br_{Cl}	-98.18	0.77

在富含卤素空位的结构中，能量势垒几乎没有降低(3.2 eV)，而最后阶段的能垒要大得多。因此，反向势垒降低到 2.2 eV (3.2 eV - 0.97 eV)。模型 3 的正向能垒明显下降到 2.3 eV，反向能垒也只有 1.5 eV。这样的计算结果表明在高光子能量的照射下，系统能够克服 Cl-Br 交换的能量势垒，特别是对富氯相和富缺陷相的交换。关闭光照射后，在浓度差以及不同的耐受因子和 Pb-X 键强度的驱动下，系统再次穿过了富缺陷模型中较小的反向能垒。天然的富卤素缺陷结构是光诱导的正/逆向 Cl-Br 交换发生的关键，而多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 提供了额外的相互作用 (Y-Cl) 和足够的表界面来进行可逆离子交换 (图 4)。

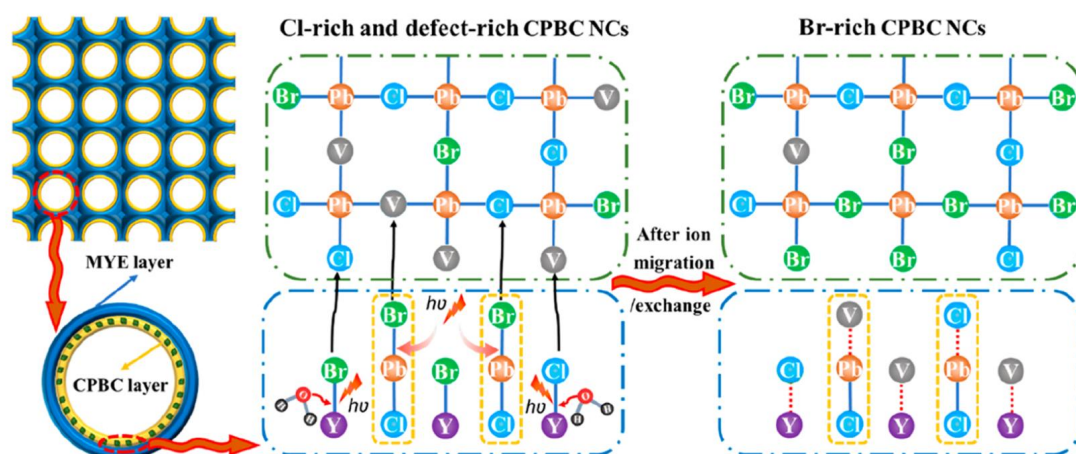


图 4. CPBC 和 MYE 之间光致可逆 Cl-Br 交换机理示意图。

4. 总结与展望

综上所述，根据实验和计算结果得出如下结论：DFT 分析表明，在离子交换和恢复过程中存在两个能垒；实验结果表明，卤素成分、湿度、多孔材料的尺寸以及温度对变色现象有较大的影响。从对比试验和理论模拟推测其内部机理，建



立了缺陷形成、湿度和浓度差条件下卤素交换过程的能垒图。这种有趣的现象使得其在防伪领域有一定的应用前景。该研究为光致卤素交换过程提供了一定的见解，同时也为构建一种高效、可复制的防伪发光材料提供了可行的技术。

参考文献：（对应标准案例-84）

Man Li, Yifei Zhao, Shuai Zhang, Ruirui Yang, Weidong Qiu, Pin Wang, Maxim S. Molokeev, and Shi Ye. Understanding the Energy Barriers of the Reversible Ion Exchange Process in $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Macroporous Composites and Their Application in Anti-Counterfeiting Codes. ACS Applied Materials & Interfaces 2021 13 (50), 60362-60372.

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP



MedeA 在半导体材料之发光材料中的应用

有机-无机杂化材料中由偶极矩方向决定的通过有机基团向 MnBr_4^{2-} 四面体基团的共振能量传递

关键词：有机-无机杂化材料、共振能量传递、偶极相互作用

1. 案例背景

材料结构的多样性将产生有趣的光电特性和复杂的发光机理。二价锰的电子组态赋予了单峰发射长寿命和可见光区域可调的性质，因其廉价、低毒、合成简单、效率高而得到了广泛的研究。有机-无机杂化锰卤化物是由有机阳离子和 Mn 多面体在空间中交互排列组成的，因为其结构的多样性引起了广泛关注。共振能量传递 (FRET) 是在两个光敏分子中进行的能量传递，对距离的微小变化非常敏感。研究表明，发生 FRET 必须满足距离足够近，跃迁偶极矩的方向是平行排列，受体的发射光谱和供体的吸收光谱有重叠。本案例围绕具有发光活性的有机基团与 Mn 的多面体之间的分子内的能量传递展开研究，目的是拓宽此类锰杂化材料吸收带。本案例通过调节有机阳离子得到了高效蓝光激发的杂化锰卤化物，用理论计算阐明了原因，并说明调节有机阳离子的作用。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 构建了两种新型零维 Mn 杂化物 $[\text{C16Py}]_2\text{MnBr}_4$ 和 $[\text{C16mim}]_2\text{MnBr}_4$ ，采用 **MedeA-VASP 模块** 对它们进行了几何优化和单点能量的计算，并考虑了自旋极化。为了进一步研究有机阳离子与无机阴离子的相互作用，使用了 LSDA+U 的方法计算了能带结构和态密度。

3. 结果与讨论



本研究通过 SCXRD 首次揭示了 $[\text{C16Py}]_2\text{MnBr}_4$ 和 $[\text{C16mim}]_2\text{MnBr}_4$ 的晶体结构, 如图 1a-b 所示。在 $[\text{C16Py}]_2\text{MnBr}_4$ 中发现了高度规律的结构, 其中疏水性的十六烷基尾部沿着 c 轴平行堆积, 其余的亲水成分, 包括 MnBr_4^{2-} 多面体和吡啶头部, 有序地约束在另一侧。所有的 MnBr_4^{2-} 四面体都周期性地嵌入零维阳离子-阴离子堆积结构的吡啶头部矩阵中。 $[\text{C16Py}]_2\text{MnBr}_4$ 的对称单元由八个独立的有机阳离子和四个单体 MnBr_4^{2-} 阴离子组成 (图 1c)。 $[\text{C16mim}]_2\text{MnBr}_4$ 中的 MnBr_4^{2-} 阴离子也是扭曲的, 但程度不大 (图 1d)。

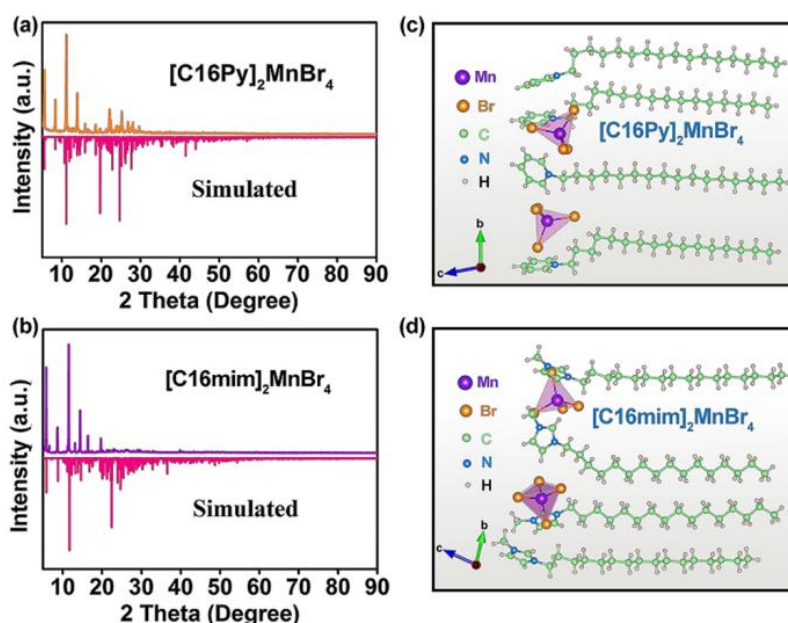


图 1. (a) $[\text{C16Py}]_2\text{MnBr}_4$ 和(b) $[\text{C16mim}]_2\text{MnBr}_4$ 的粉末 XRD 数据和模拟 XRD 图案;
(c) $[\text{C16Py}]_2\text{MnBr}_4$ 和 (d) $[\text{C16mim}]_2\text{MnBr}_4$ 的晶体结构。

为了深入了解光致发光过程, 进行了 PLE 和 PL 测量。这两种化合物在室温下分别显示出一个绿色的发射峰, $[\text{C16Py}]_2\text{MnBr}_4$ 的发射波长为 540 nm, $[\text{C16mim}]_2\text{MnBr}_4$ 的发射波长为 530 nm, 如图 2a 和 2b 所示。

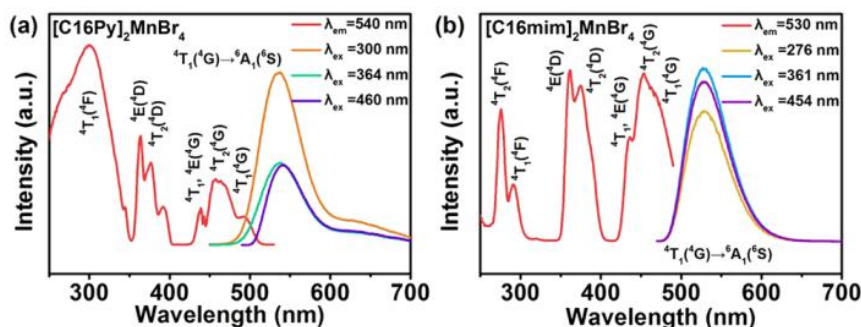


图 2. (a)[C16Py]₂MnBr₄和(b)[C16mim]₂MnBr₄的 PLE 和 PL 光谱。

为了得到[C16Py]₂MnBr₄中存在能量转移的更直接证据，我们进行了 TRES 分析。对[C16Py]₂MnBr₄和[C16mim]₂MnBr₄分别使用了 300 和 460 nm 的激发波长。在 300 纳米的激发下，[C16Py]₂MnBr₄的衰减趋势如图 3a 所示。然而，在 460 纳米的激发下没有这种现象 (图 3b)。[C16mim]₂MnBr₄的 TRES 也没有这种现象 (图 3c 和 3d)。从图 3e 可以看出，激发时间约为 24μs。C16PyBr 可以在 300 纳米下被激发，其发射带为~460 nm，这可以与 Mn²⁺的 PLE 带重叠。C16PyBr 的衰减时间与[C16Py]₂MnBr₄的上升时间相吻合 (图 3f)，证明了从[C16Py]⁺阳离子到 MnBr₄²⁻的 FRET。

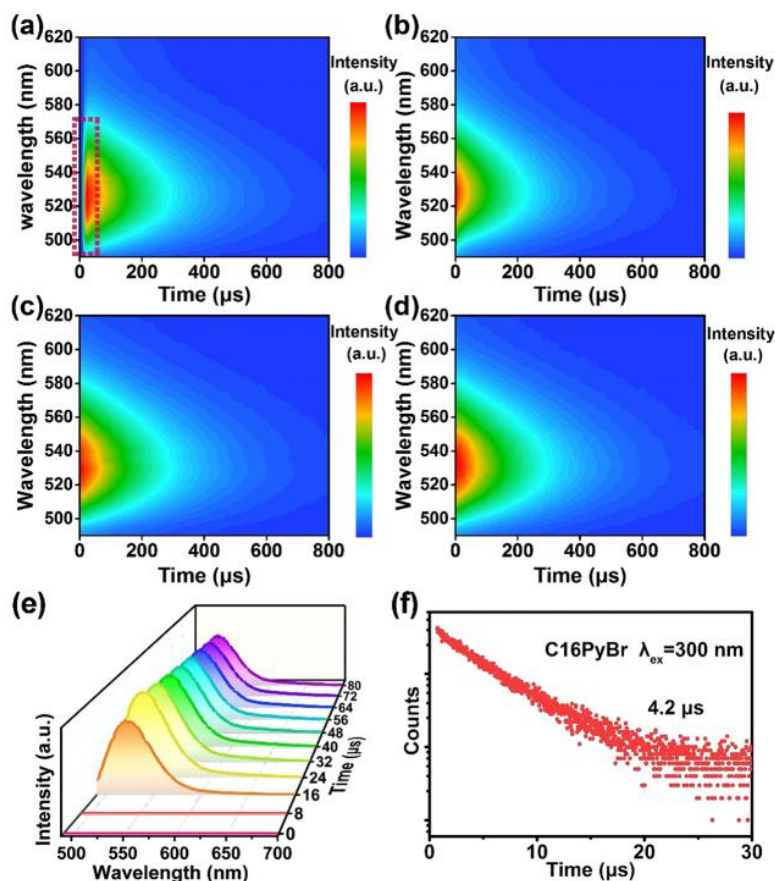


图 3. (a) 300 nm 和 (b) 460 nm 光激发的 $[C16Py]_2MnBr_4$ 的 TRES, 以及 (c) 300 nm 和 (d) 460 nm 光激发的 $[C16mim]_2MnBr_4$ 的 TRES. (e) 三维形式呈现的 $[C16Py]_2MnBr_4$ 在 300 nm 激发的 TRES. (f) 原料 C16PyBr 的衰减曲线。

为了更详细地了解有机间隔物和无机嵌段之间的相互作用，本案例采用 MedeA-VASP 模块分析了两种化合物的电子结构。这两种化合物都具有适合于 Mn^{2+} 发光的宽带隙，并且有机间隔物和 $MnBr_4^{2-}$ 嵌段之间存在相互作用。具体的 PDOS 信息见图 4。

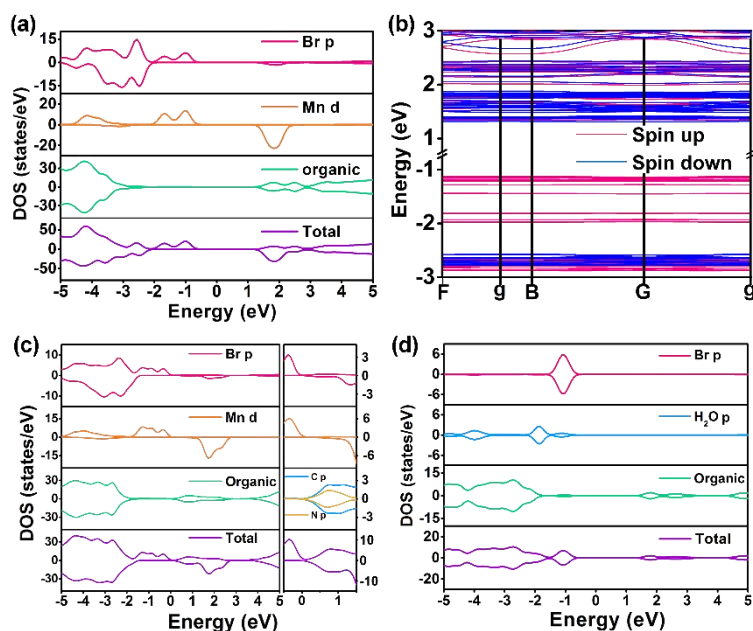


图 4. [C16mim]₂MnBr₄ 的 (a) PDOS 和 (b) 能带结构。 (c) [C16Py]₂MnBr₄ 的 PDOS, 放大显示吡啶头部基团上的 C p 和 N p 轨道取代了禁带, (d) C16PyBr·H₂O 的 PDOS。

在[C16Py]₂MnBr₄ 零维结构中化合物中的能带连接起来主要是因为 Mn 的导带与有机物 C16Py 的价带连接起来。这种完全定域的状态是由于吡啶头基团和 MnBr₄²⁻ 基团的电子结构之和。图 5a-b 说明在化合物[C16mim]₂MnBr₄ 中头部基团在导带中贡献度高, 图 5c-d 显示了使用了 LSDA+U 的方法计算的化合物 [C16Py]₂MnBr₄ 的能带机构和态密度。

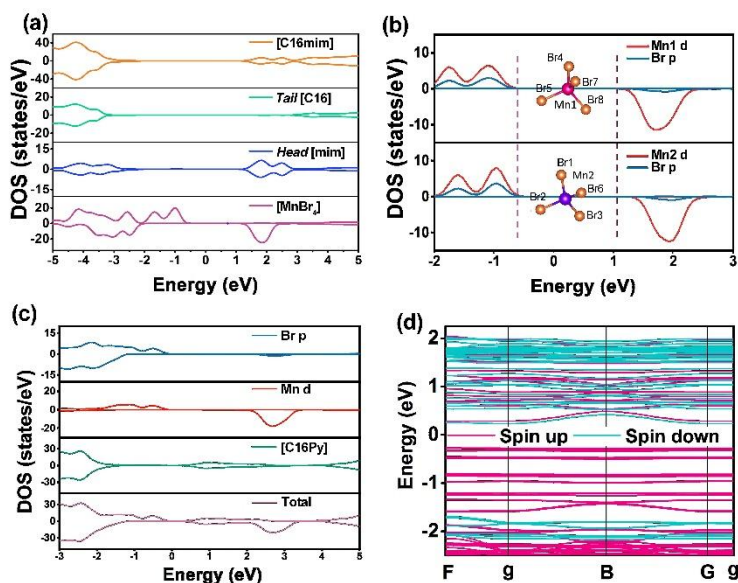


图 5. (a) [C16mim]₂MnBr₄ 的 DOS 的间断, (b) 两个 Mn 位点和相应 Br 配体的 PDOS 的间断, (c) 用 LSDA+U 法测定[C16Py]₂MnBr₄ 的 DOS 和 PDOS (U=2.5 eV), (d) 用 LSDA+U 法研究了[C16Py]₂MnBr₄ 的能带结构。



4. 总结与展望

新型零维 Mn 杂化物 $[\text{C16Py}]_2\text{MnBr}_4$ 在 300 nm 处具有较强的宽谱带, 与 C16PyBr 的吸收带一致。由于在吡啶头部基团和 MnBr_4^{2-} 块之间存在 FRET, $[\text{C16Py}]_2\text{MnBr}_4$ 存在延迟衰减寿命曲线。理论计算结果和偶极矩的方向平行排列都表明在他们之间存在着非常强烈的作用力。在化合物 $[\text{C16Py}]_2\text{MnBr}_4$ 中, 包括光谱重叠、短距离和偶极矩方向平行排列在内的因素都证明了 FRET 的存在。但是在化合物 $[\text{C16mim}]_2\text{MnBr}_4$ 中垂直排列的偶极矩却没有共振能量传递发生。该项研究揭示了大体积阳离子对杂化 Mn 多面体几何结构和偶极子相互作用的影响, 对未来的光学材料的调控和结构设计提供了理论依据。

参考文献: (对应标准案例-94)

Zhang S, Zhao Y, Zhou Y, et al. Dipole-Orientation-Dependent Förster Resonance Energy Transfer from Aromatic Head Groups to MnBr_4^{2-} Blocks in Organic-Inorganic Hybrids[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(36): 8692-8698.

使用MedeA模块:

- MedeA-Environment
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之荧光照明中的应用

光磁表征探索 CsMnCl_3 中 Mn^{2+} - Mn^{2+} 磁耦合作用对发光性质的影响

关键词：磁耦合、光致发光饱和、荧光、发光寿命

1. 案例背景

Mn^{2+} 离子是一种重要的过渡金属离子，它在可见光波段具有独特的发光性质，通常被掺杂到具有合适带隙的半导体或者与 Eu^{2+} 共掺到无机荧光粉中用于 pc-WLEDs 领域。在 Mn^{2+} 掺杂的荧光粉中 Mn^{2+} - Mn^{2+} 磁耦合作用可以缩短 Mn^{2+} 的荧光寿命，克服由于 Mn^{2+} 长荧光寿命和高光子通量造成的光致发光 (PL) 饱和。但是少有研究给出直接的证据证明 Mn^{2+} - Mn^{2+} 磁耦合对 PL 寿命的影响。本文通过光磁表征手段对 CsMnCl_3 及其水合物进行研究。在排除结构对称性和声子能量等因素的影响后，光磁研究表明具有强反铁磁性相互作用的 CsMnCl_3 (CMC) 在光激发条件下的磁化强度远大于它在光基态下的磁化强度，而水合物测试结果与此相反。揭示了在光激发条件下 CsMnCl_3 中存在的 Mn^{2+} - Mn^{2+} 磁耦合作用诱导 Mn^{2+} 的电子自旋发生变化，导致相应磁化强度发生改变。这种 Mn^{2+} - Mn^{2+} 磁耦合作用有效影响了 Mn^{2+} 的发光性质，是导致 CsMnCl_3 发光寿命小于 CsMnCl_3 水合物、远小于单个 Mn^{2+} 离子发光寿命的主要原因。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建了 CMC 结构和 $\text{CMC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 结构，随后用 **Supercell Builder** 构建 CMC 的 $3\times 3\times 3$ 超胞以及 $\text{CMC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 $2\times 2\times 2$ 超胞。CMC 和它的水合物 $\text{CMC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CMC}\cdot\text{D}_2\text{O}$ 都具有伪一维链状 MnX_6 的结构，是研究磁耦合作用对 Mn^{2+} 发光性质影响的绝佳模型。然后采用 **MedeA-VASP 模块**，选用



广义梯度近似交换相关泛函 GGA-PBE，进行结构优化和单点能计算，并计算了 CMC 和 CMC·H₂O 的能带结构。截断能为 400 eV，能量和力的收敛标准分别为 1×10^{-5} eV 和 0.02 eV/Å。另外，还选用 LSDA+U (U - J = 1.5 eV) 计算材料能带结构和态密度。

3. 结果与讨论

CMC 和 CMC·H₂O 的 PL 衰减曲线都表现出单一的指数衰减行为，其拟合寿命分别为 159 和 275 μs，而 CMC·D₂O 的寿命长达 331 μs (图 1)。为了了解发光行为并排除位点对称性对衰减寿命缩短的影响，进行了基于点电荷模型的晶体场分析。根据激发光谱和晶体场理论，计算了 CMC 和 CMC·H₂O 中 Mn²⁺ 多面体晶体场的相关参数，得到 CMC 的晶场强度 (D_q/B) 比 CMC·H₂O 的大。然而，当根据 Mn-X 键长度较短的事实来做出预测时，结论是相反的。这表明，CMC 中的 Mn²⁺ 不应该是一个孤立的发光中心，而是与另一个发光中心相耦合。

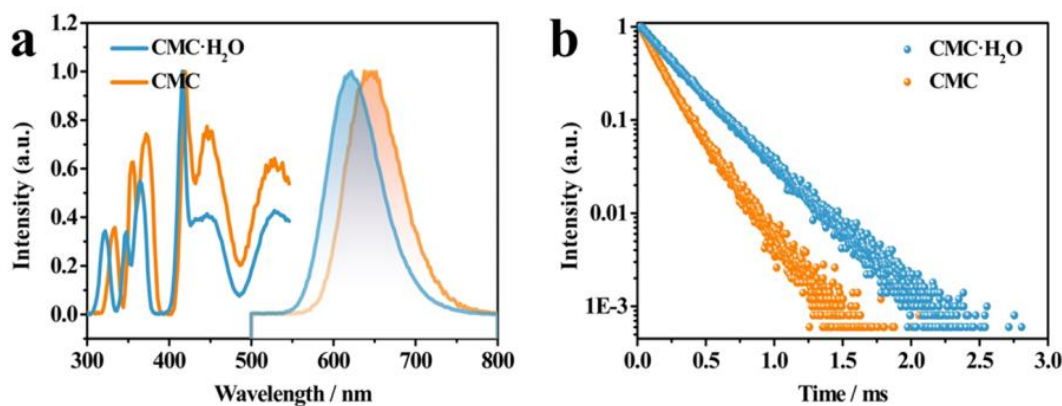


图 1. (a) CMC 和 CMC·H₂O 在室温下的激发/发射光谱和 (b) PL 衰减曲线。

为了探索 CMC 和 CMC·H₂O 的电子结构和磁性，作者使用 **MedeA VASP** 模块计算了它们的电子能带结构和能态密度 (DOS)，考虑了自旋极化效应。根据设置计算 CMC·H₂O 得到的能带带隙 ($E_{\text{gap}} = 2.1$ eV) 与实验值相一致，但无法成功计算 CMC 的带隙。根据计算得到的态密度，显示 CMC 是半金属而不是半导体，



这与它的发光特性相矛盾。其原因可能是由于默认设置未能考虑到 Mn^{2+} 离子间的强库仑相互作用。因此换用 LSDA+U 算法计算 CMC 的能带结构, 并以 $\text{CMC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作为参照。通过适当的修正($U-J = 1.5 \text{ eV}$), CMC 的能带结构预测发生了明显的变化, 它的导带(CB)和价带(VB)之间出现了新的带隙, Mn^{2+} 离子 d-d 的最高占据能带和最低非占据能级的带隙 E_{gap} 值可达 2.2 eV 。相反, 在此算法下 $\text{CMC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的能带结构并无太大改变, 带隙稍微变大。由图 2a 可知, CMC 的导带和价带分别由不同的 spin-down 和 spin-on 带组成, 表明 CMC 是一种具有极强自旋极化的磁性材料。通过对比有/无 LSDA+U 的 CMC 和 $\text{CMC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的态密度 (图 2b), 可以看出 CMC 具有极强的 Mn^{2+} - Mn^{2+} 相互作用, 需要考虑 Mn^{2+} 离子间的库仑相互作用才能准确预测其带隙。

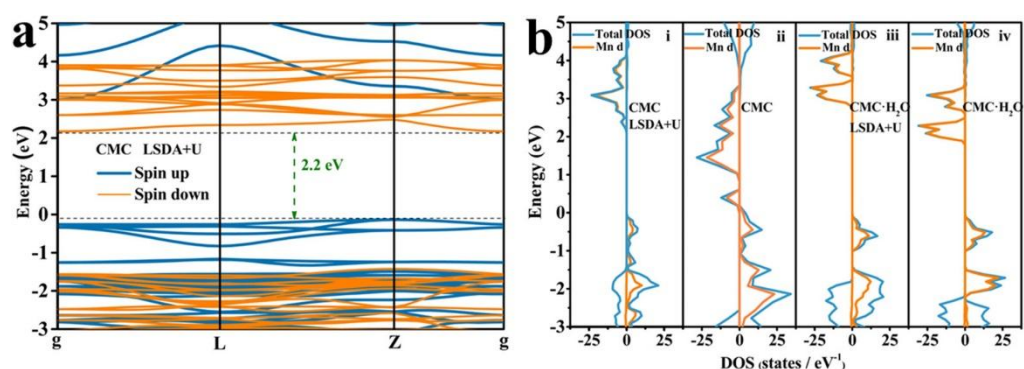


图 2. (a) CMC 在 LSDA+U 下的电子能带结构; (b) $\text{CMC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CMC}\cdot\text{D}_2\text{O}$ 在有/无 LSDA+U 下的自旋极化总态密度以及 Mn^{2+} -d 轨道的态密度

为了更好地解释 Mn^{2+} 的光磁行为, 在图 3 中提出了具有或不具有反铁磁耦合的光基态和光激发态的锰离子自旋状态的简图。

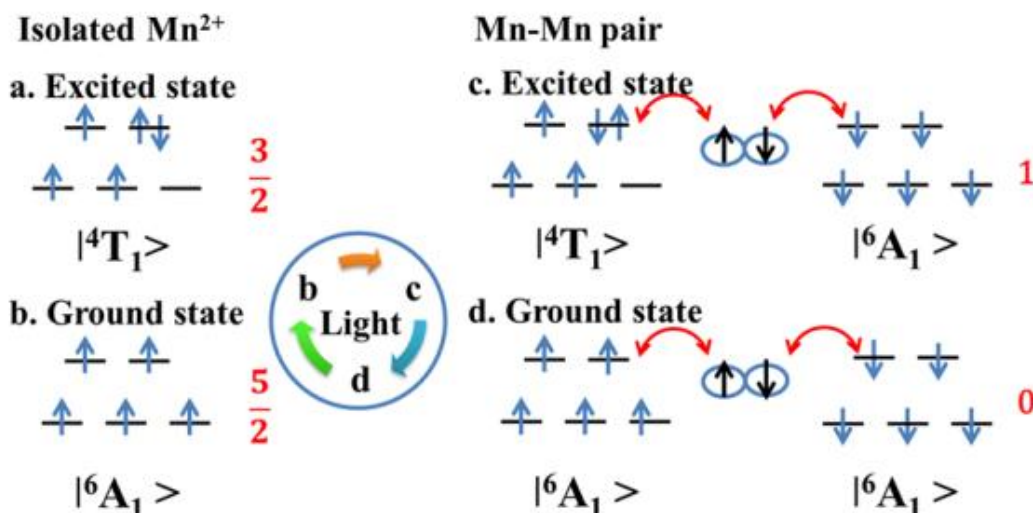


图 3. 孤立的 Mn^{2+} 和磁耦合 Mn-Mn 对在 (a, c) 光激发态和 (b, d) 基态的自旋状态。

为了从概念上证明发光寿命对 PL 饱和 (PLs) 的影响, 用 CMC 和 $CMC \cdot H_2O$ 作为荧光粉来制备单色的 LED 器件, 其中 PLs 现象被研究。为了评估上述 LED 的性能, 在上升的工作电流和恒定的温度下测量其输出强度。首先, 在 $10^\circ C$ 的恒温下, 电流从 25 到 400 mA 变化, 用 455 nm 的 LED 芯片记录输出光谱 (图 4a)。图 4b 显示了随着电流增加到 400 毫安, 发光的饱和趋势。驱动电流越大, LED 芯片给出的光子密度就越高。可以看出, $CMC \cdot H_2O$ 的 PLs 点定位在 ~ 137 mA, 而 CMC 的 PLs 点定位在 ~ 163 mA。因此, 可以推断, 具有较短 Mn^{2+} 发射寿命的 CMC 具有反饱和行为, 这应该归功于激发的 Mn^{2+} 的快速辐射弛豫率。

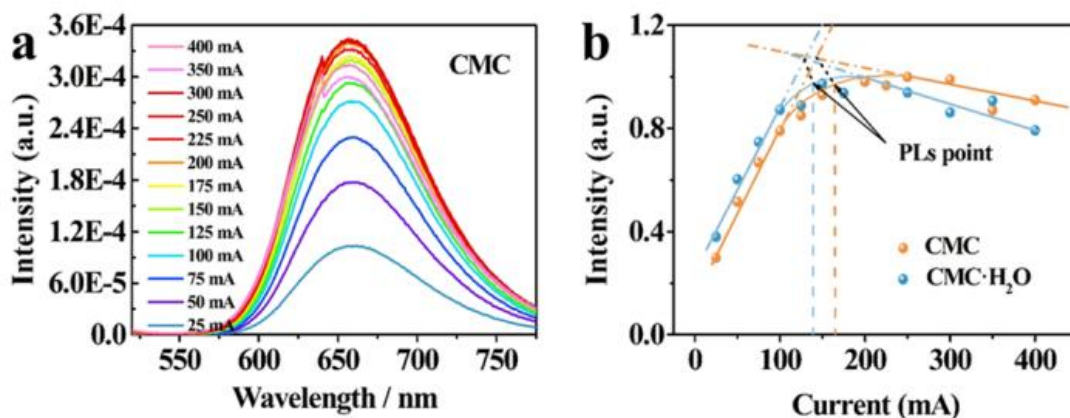


图 4. (a) 在 $10^\circ C$ 下冷却的不同电流的 CMC 的强度。(b) CMC 和 $CMC \cdot H_2O$ 的归一化综合强度。



4. 总结与展望

本文通过溶液饱和析出的方法制备 $\text{CMC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CMC}\cdot\text{D}_2\text{O}$ ，并通过对 $\text{CMC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行 200 °C 的热处理得到 CMC。使用实验方法结合 DFT 计算和光磁测试等对样品的发光性质和磁耦合进行分析和研究，发现 CMC 中具有强的 $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ 磁耦合作用。本文利用 CMC 的水合物作为参照，区分声子能量和磁耦合作用对 Mn^{2+} 发光性质的影响。实验表明 $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ 磁耦合作用可以有效的缩短 Mn^{2+} 的荧光寿命。此外，相对于水合物，CMC 在 WLED 器件中表现出更好的抗发光饱和性能，表明 $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ 磁耦合可以调控 Mn^{2+} 在蓝光波段的吸收和克服发光饱和。这项研究不仅有助于研究人员了解基本发光原理，而且对于设计显示器和照明领域的高性能 Mn^{2+} 掺杂荧光粉具有参考意义。

参考文献：（对应标准案例-95）

Xinglu Zhu, Suqian Meng, Yifei Zhao, Shuai Zhang, Jiang Zhang, Congling Yin, and Shi Ye. $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ Magnetic Coupling Effect on Photoluminescence Revealed by Photomagnetism in CsMnCl_3 . The Journal of Physical Chemistry Letters 2020 11 (22), 9587-9595.

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP



MedeA 在半导体材料之发光器件的应用

低温下相互竞争的磁耦合作用导致 CsMnF_3 中类孤立 Mn^{2+} 的发光行为

关键词：磁耦合、反铁磁、铁磁、荧光、光电材料

1. 案例背景

Mn^{2+} - Mn^{2+} 离子间的反铁磁 (AFM) 和铁磁 (FM) 相互作用对其发光的影响一直是光电材料中一个深刻并有争议的话题。 CsMnF_3 (CMF) 具有复杂的磁结构, 在不同温度范围内分别显示出 FM 和 AFM 有序排列。早年有研究报道, CMF 在 1.6 K 低温条件下在 582 nm 处有一发射峰, 它的荧光寿命为 15 ms。实际上, CMF 在近红外波段还有一个发射峰, 这种多波段发射行为被认为是由 AFM 的 Mn^{2+} - Mn^{2+} 相互作用引起的。本研究使用光磁测试和密度泛函理论计算来揭示以上两种磁相互作用对 CMF 发光性质的影响。研究发现 600 nm 和 795 nm 的发射峰分别来自 Mn^{2+} - Mn^{2+} 离子间的 AFM 和 FM 相互作用, 两个发射峰变温荧光寿命的变化趋势的不同表明它们起源不同, 其中观察到具有 AFM 耦合的 600 nm 发射对温度具有更强依赖性。这项研究揭示了磁相互作用对 Mn^{2+} 发光性质的影响。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建 CMF 结构, 随后用 **Supercell Builder** 构建了的 $2 \times 2 \times 3$ 超胞。然后采用 **MedeA-VASP 模块**, 选用广义梯度近似交换相关泛函 GGA-PBE, 进行结构优化和单点能计算, 并计算了 CMF 的能带结构。截断能为 400 eV, 能量和力的收敛标准分别为 1×10^{-5} eV 和 0.05 eV/Å。另外, 还选用 LSDA 和 LSDA+U ($U - J = 1.5$ eV) 计算材料能带结构和态密度。此外, 为了研究 CMF 可能存在的磁结构, 在 $2 \times 2 \times 3$ 超胞的基础上构建了 8 种可能的磁结



构, Mn^{2+} 离子的磁矩默认为 $\pm 5 \mu\text{B}$, 非磁性离子的磁矩默认为 $0 \mu\text{B}$, 计算各个模型的总能量。

3. 结果与讨论

一般来说, 稀释了 Mn^{2+} 含量的氟化物 ABF_3 在 550-610 nm 处显示出强烈的单一可见发射带, 衰减寿命长 (10-60 毫秒), 其中 $A = \text{K}^+$ 、 Rb^+ 和 Cs^+ , $B = \text{Mg}^{2+}$ 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+})。图 1a 为 CMF 的室温发射光谱, 它显示了在 395 nm 光的激发下, 以 600 nm (可见光, VIS) 和 795 nm (近红外, NIR) 为中心的两个光致发光 (PL) 带。这些 Mn^{2+} 的多波段发射类似于 Mn^{2+} 掺杂的硫化物和氟化物的 PL 特性, 具有 Mn-Mn 的磁耦合作用。在室温下进一步测量了 CMF 的衰变寿命 (图 1b), VIS 的衰变寿命非常短 (只有 47 μs), 与一些 Mn^{2+} 掺杂的硫化物和氟化物的 Mn-Mn 耦合的衰变行为一致, 而 NIR 的衰变寿命为 1.45 ms, 趋向于孤立的 Mn^{2+} 离子的 PL 衰变特征。

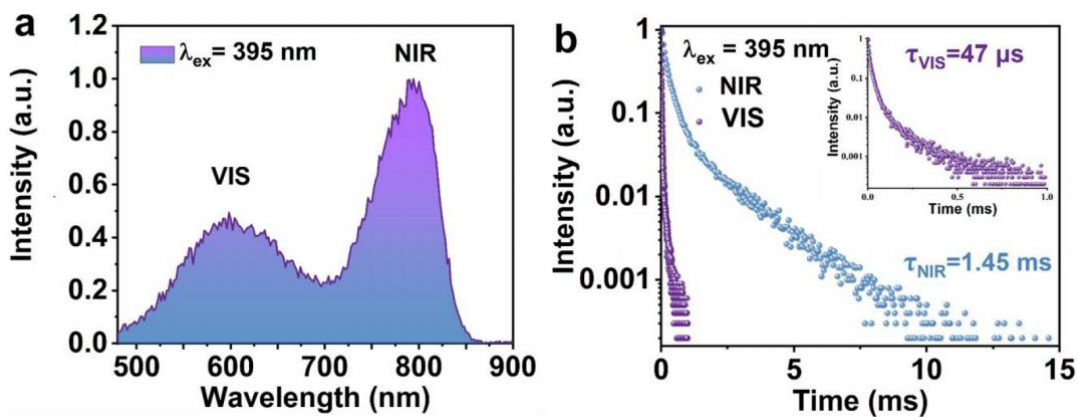


图 1. (a) CMF 的室温发射光谱和 (b) 发光衰减曲线。

作者首先采用 **MedeA VASP** 模块对 CMF 进行了 LSDA 计算, 得到 Mn^{2+} 的 3d 最高占据态和最低非占据态的能隙仅为 0.95 eV, 与材料实际带隙能量不符。这可能是因为 Mn^{2+} 离子间存在较强的库仑相互作用。因此, 为了得到更加准确的计算结果, 选用了 LSDA+U 的计算方法, 计算结果显示 Mn^{2+} 在 3d 轨道上的最



高占据态到最低非占据态的能隙相比于 LSDA 更宽(如图 2a-b 所示), 为 2.16 eV, 该计算结果与实验测试得到的结果一致。上述计算进一步确认了 CMF 中存在不可忽视的 Mn^{2+} - Mn^{2+} 相互作用。

为了确认 CMF 的磁结构, 在 $2 \times 2 \times 3$ 的 CMF 超胞中通过设置 Mn^{2+} 的自旋方向构筑 8 种可能的磁结构(如图 2d-e), 采用 **MedeA VASP** 模块计算它们的总能量。当 CMF 中的 Mn^{2+} 离子的磁矩均同向平行排列时, 即 M1 模型, 总能量最高, 为 -674.05 eV, 磁结构极其不稳定。当 CMF 的磁结构为 M4 模型时(如图 2d), 各层 Mn^{2+} 离子磁矩方向平行反向排列, 总能量最低, 为 -675.61 eV, 该计算结果与早年中子衍射的测试结果相一致。另外, 当 CMF 的磁结构以 M8 模型排列时, 总能量为 -675.39 eV, 与 M4 模型的总能量十分接近, 这意味着 CMF 的磁矩也可能按 M8 方式排列。DFT 计算显示 CMF 可能具有 M4 或 M8 模型的磁结构, 其中 M8 模型中 CMF 的共顶点锰八面体间以 AFM 方式耦合, 共面连接的八面体以 FM 方式耦合, AFM 与 FM 相互作用间存在竞争。这个计算结果可以很好解释 CMF 在可见光和近红外波段发射峰不同的发光性质, 这些不同的发光行为不仅来自 AFM 的 Mn^{2+} - Mn^{2+} 相互作用, 还与之竞争的 FM 的 Mn^{2+} - Mn^{2+} 相互作用有关。

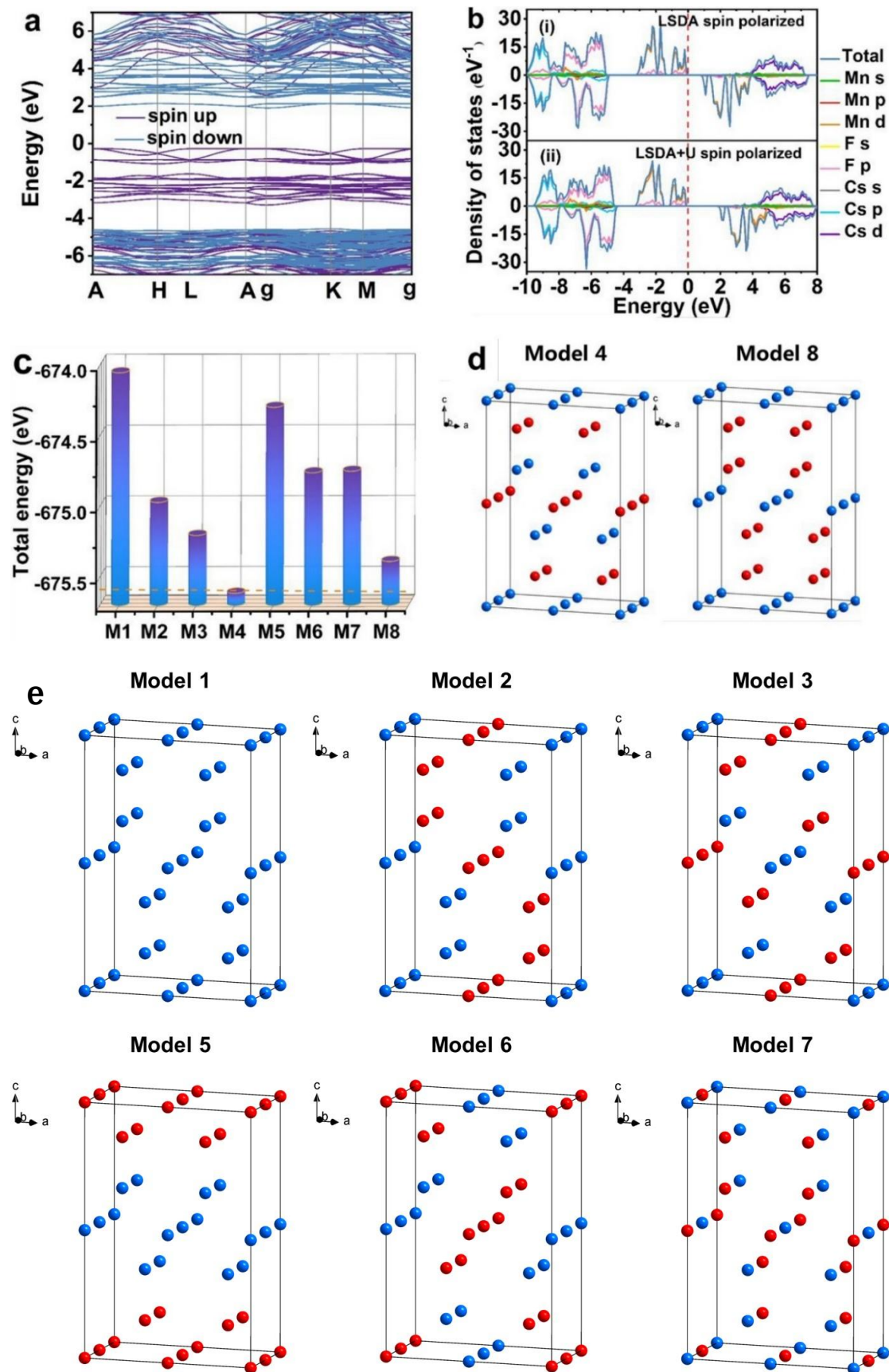




图 2. (a) 使用 LSDA+U 方法计算的 CMF 的电子能带结构；(b) CMF 在 LSDA 和 LSDA+U 模式下的态密度；(c) CMF 的 8 种可能的磁结构模型的总能量；(d-e) M4 和 M8 模型的磁结构，其中红色和蓝色小球代表自旋方向相反的 Mn^{2+} 。

最后，我们推导出了 CMF 中竞争性磁相互作用的全貌，如图 3 所描述。反铁磁性自旋结构（M4 模型）可以用磁相互作用 J_1 和 J_2 来解释。

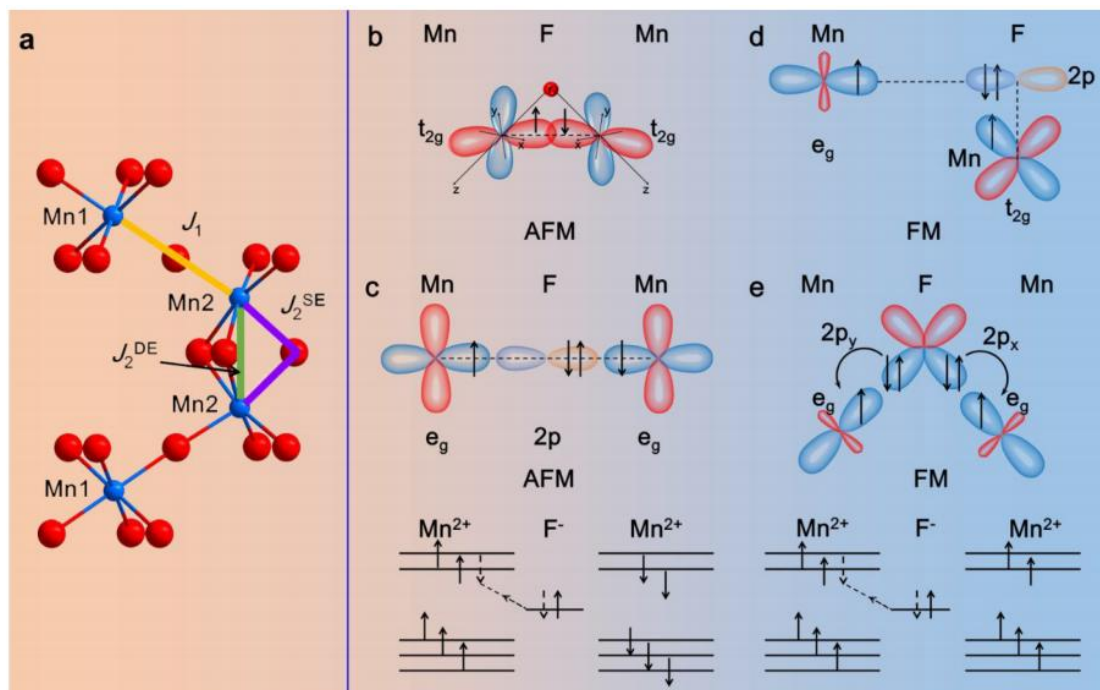


图 3. (a) $CsMnF_3$ 中的磁相互作用：角共享八面体（Mn1-Mn2）之间的 J_1 由 180° SE 相互作用给出，面共享八面体（Mn2-Mn2）之间的 J_2 由直接金属金属相互作用（ J_2^{DE} ）和 90° SE 相互作用（ J_2^{SE} ）给出。在 d^5 构型中 (b) 直接金属-金属交换作用和 (c) e_g - p_σ - e_g 之间的 180° 型 SE 作用（反铁磁作用，AFM），以及 e_g - p_σ 和 $p\pi$ - t_{2g} 之间的 90° 型 SE 作用（FM）和 (e) e_g - $p_{\sigma x}$ 和 $p_{\sigma y}$ - e_g 之间的（铁磁作用，FM）的示意。

4. 总结与展望

CMF 在 395 nm 的激发下在可见光和近红外波段均有发射峰，分别为 600 nm 和 795 nm。DFT 和 MPMS 分析表明 CMF 中同时存在 AFM 和 FM/亚铁磁相互作用。这些相互竞争的磁相互作用的光磁行为给出其影响发光性质的证据。其中，可见光发射峰来源于 AFM 耦合的 Mn^{2+} - Mn^{2+} 离子对，近红外发射峰归因于 Mn^{2+} - Mn^{2+} 间的 FM 相互作用。在低温下可见光发射峰和近红外发射峰的荧光寿命比较长，与孤立 Mn^{2+} 离子的发光行为相似。本研究发现相互竞争的 AFM 和 FM 的 Mn^{2+} - Mn^{2+} 相互作用和复杂的磁排列在 Mn^{2+} 的发光行为中扮演着重要的角色，



并揭示了分子磁场对 Mn^{2+} 掺杂体系发光性质的影响，这些结论将为有关过渡金属掺杂的光电材料和器件的研究提供一些令人信服的观点。

参考文献：（对应标准案例-96）

Zhu X, Zhao Y, Zhang S, et al. Isolated- Mn^{2+} -like Luminescent Behavior in CsMnF_3 Caused by Competing Magnetic Interactions at Cryogenic Temperature[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021.

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP



MedeA 在半导体材料之发光器件中的应用

基于第一性原理的氧化镍电致变色机理研究

关键词：电致变色超级电容器、过渡金属氧化物、第一性原理计算、反应动力学分析、电荷储存机制

1. 案例背景

超级电容器 (SC) 以其快速的充放电速率、优越的充放电性能、高的功率密度、长时间的稳定性和安全运行等优点，在数字通信、便携式电子、电动汽车等领域得到了广泛的应用。电致变色是指某些材料在外加电压引起的电化学反应下发生的可逆颜色变化。电致变色材料在充放电过程中具有储存/释放离子和电子的能力，是一种超级电容器。将电致变色材料集成到 SCS 中可以提供连接性和传递相关信息，从而实现智能电致变色储能设备。其中，氧化镍 (NiO) 由于其优异的电致变色性而成为研究最广泛的正电致变色材料之一。尽管对 NiO 电致变色材料的科学研究已经进行了将近 30 年，但电致变色的原因仍未研究透彻，不仅对储能机理的理解不充分，而且对离子动力学吸收-扩散行为也参与其中的电化学反应也是模棱两可的。因此，迫切需要全面而深入的从原子尺度上研究以揭示 NiO ESC 电极的电荷存储机制。在此，通过结合实验结果和第一性原理计算，系统地研究了 NiO 电极在 Li^+ 基电解质 ($\text{LiClO}_4\text{-PC}$) 中循环时的电致变色行为和电荷存储机理。通过电化学测量和光学透射光谱研究了 NiO 电极的电化学行为和电致变色性质。分析了锂离子的动力学行为，定性地揭示了表面电容和扩散相关过程对总容量的贡献。

2. 建模与计算方法



作者通过 **MedeA Environment** 创建了 NiO 的(111)、(110)、(100)表面，通过 **Supercell Builder** 构建为 6 层的 3×3 的超胞，并设有 15 Å 的真空层。然后采用 **MedeA VASP 模块**，确定了锂离子在 NiO(111)、(110)、(100)表面的最佳吸附位点。计算时选用基于广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换相关泛函，进行结构优化和电子态密度 (DOS) 计算，设置的平面波截断能为 450 eV。在结构优化时 K 点设置为 2×2×1，计算电子态密度时设置为 5×5×1。能量和力的收敛标准分别为 1×10^{-6} eV 和 0.02 eV/Å。另外，也通过 **MedeA Transition State Search 模块** 搜索了反应过渡态并计算锂离子的扩散能垒。

3. 结果与讨论

3.1 实验表征

通过 XRD 分析 (图 1a)，发现 NiO 薄膜存在以 (1 1 1) 晶面为生长方向的择优晶面取向。SEM 和 TEM (图 1b-c) 显示，NiO 截面呈现三角形，整体呈柱状，厚度约为 656 nm，柱状之间有多孔结构，使得 NiO 具有较高的比表面积，有利于促进 Li^+ 的注入/抽出。通过原位透过率光谱分析发现，在 500nm 波长下的透过率约为 50%。NiO 电极的着色态和漂白态 (图 1d) 的时间分别为 4.2 和 2.6 s，响应时间比先前所报道的材料快。通过充/放电曲线以及 550nm 的原位透射率图评估了 NiO 作为电致变色超级电容器的实用性，当充电至 1.1 V 时，达到完全充电状态，其透射率从 76.2% 降至 26.1%；当在 0 V 电位下完全被消耗时，NiO 电极的颜色逐渐消失并变为透明 (图 1e-f)。NiO 膜同时具有储能和电致变色功能，这对于制造储能装置非常有用，该储能装置的工作状态可以通过视觉变化进行实时监控。

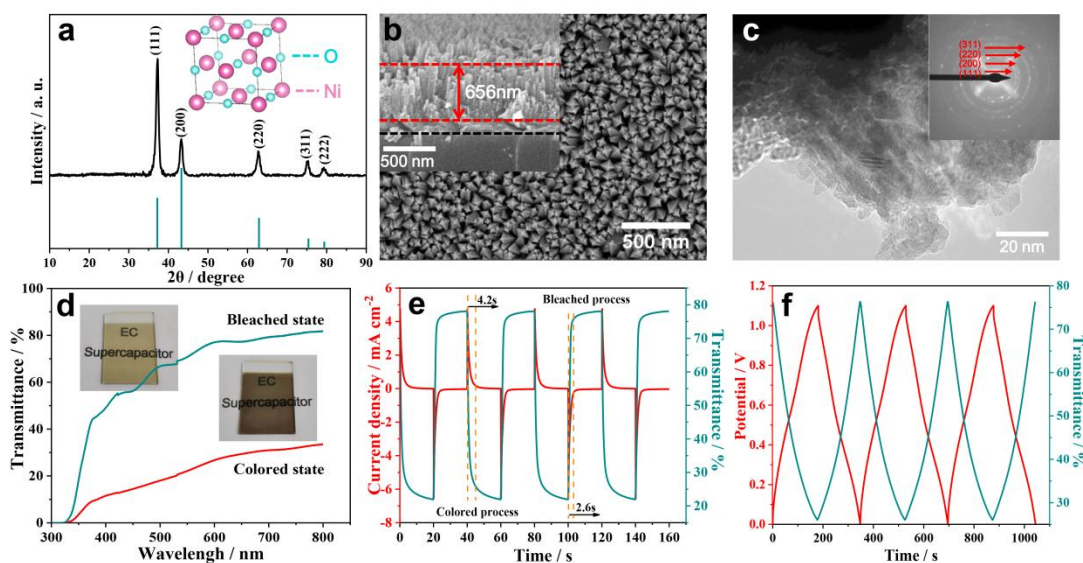


图 1. NiO 电极的结构图和光透射光谱。(a) XRD 图。(b) SEM 图像。(c) TEM 图像(插图: SAED 图)。(d) 在漂白和彩色状态下的透射光谱和数码照片。(e) 计时电流法曲线和相应的 550 nm 原位透过率曲线。(f) 恒电流充放电曲线和相应的 550nm 原位透射率曲线。

3.2 电化学性能测试

用三电极体系测量了 NiO 电极的电化学性能, 根据 CV 曲线和 GCD 曲线计算出 Li^+ 的扩散系数为 $2.12 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 与其他报道的基于 NiO 的正电极(大多数在 $\sim 10^{-12} - 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) 相比具有优势(图 2a-b)。NiO 电极在 5 mV s^{-1} 时实现了 23.4 mF cm^{-2} 和 173.6 F cm^{-2} 的最大面电容和体积电容此外, 当扫描速率从 5 mV s^{-1} 增加到 200 mV s^{-1} 时, 体积电容保持在 50%, 表明 NiO 具有极好的速率能力(图 2c)。通过分析不同扫描速率下的扩散电容和表面电容分别所占百分比发现, 当扫描速率为 5 mV s^{-1} 的 CV 曲线(图 2e), 其中约 76.6% 的总容量来自电容贡献; 当扫描速率增加时, 表面电容效应逐渐占主导地位。尽管上述研究已在一定程度上阐明了 NiO 的电荷存储行为, 但尚不清楚电荷存储过程中涉及的 Li^+ 扩散动力学的详细机理, 而且在原子/分子水平上的电致变色和电荷存储机理尚不清楚。因此, 基于第一性原理对 NiO 电极进一步研究了其电荷储存机理, 从表面吸附和扩散行为更好地理解基于表面的赝电容行为。

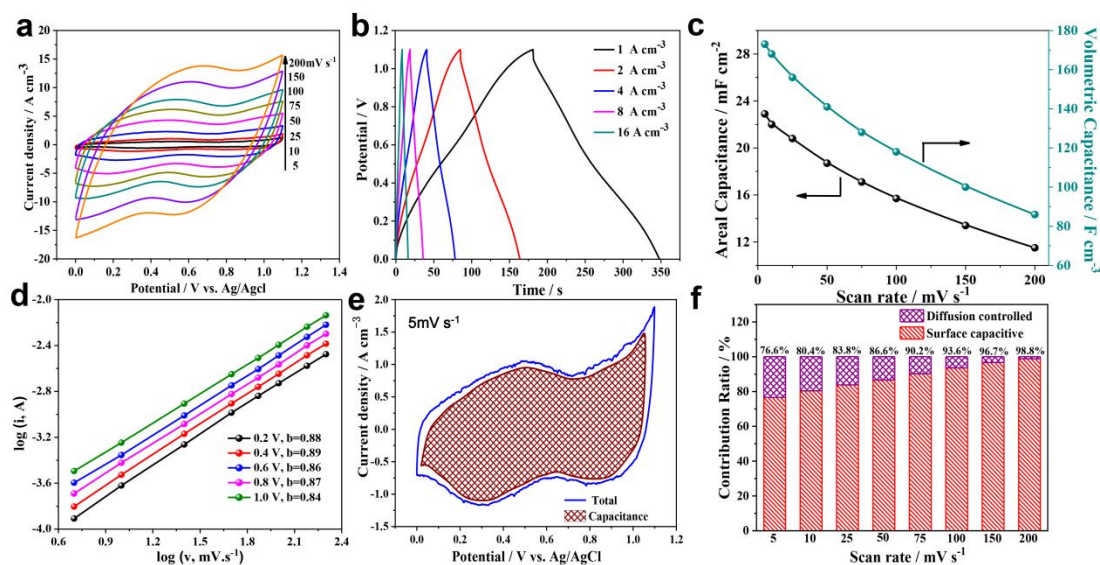


图 2. NiO 电极的电化学和光学特性。(a) 在各种扫描速率下的循环伏安曲线。(b) 在不同电流密度下的恒电流充电/放电曲线。(c) 面积和体积电容。(d) $\log i_p$ 与 $\log v$ 线性关系。(e) 5 mV s^{-1} 处的 CV 曲线说明了表面电容对总电流的贡献 (阴影面积)。(f) 在不同扫描速率下扩散电容和表面电容行为的百分比。

3.3 电极性质的计算

作者采用 **MedeA VASP 模块** 研究了锂离子在 NiO 表面的吸附行为, 以确定最佳吸附取向, 考虑(111)、(110)、(100)表面的吸附行为。如图 3 所示, 结果表明(111)表面的 fcc 位为 Li^+ 的最佳吸附位点。当一个 Li 原子吸附时, 在 Li 原子上方 (紫色部分) 以及 O 和 Li 原子 (绿色部分) 之间的区域中发现了电子损失和积累, 从而导致 Li 和 O 原子之间形成牢固的化学键, 表示从 Li 原子到 O 原子的强电子转移。同时, 电子损失区域出现在 Ni 原子周围, 以维持 NiO 系统的电荷平衡。

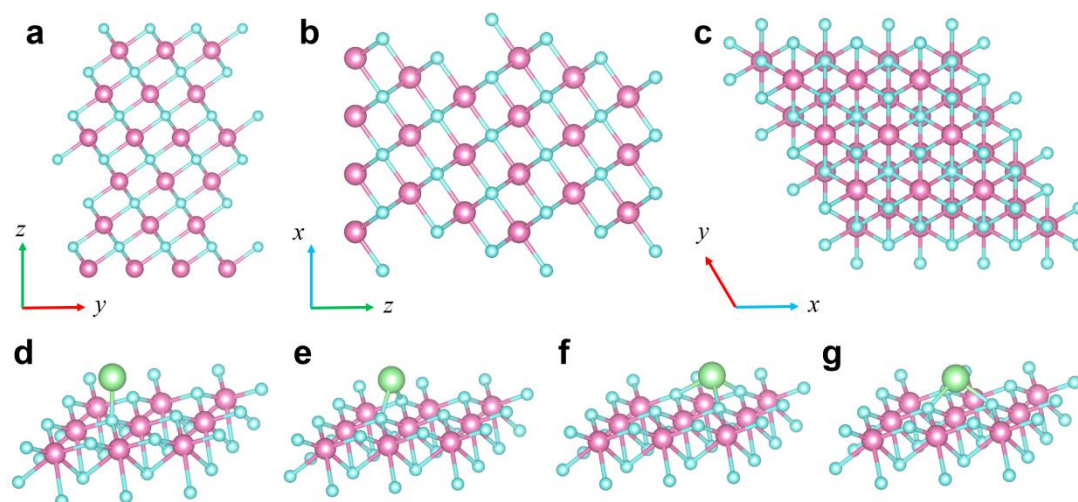


图 3. NiO (111) 表面的优化后的结构。从 (a) ZY 平面，(b) XZ 平面，(c) XY 平面看。(d) top (T)，(e) bridge (B)，(f) fcc 位点 (H1)，(g) hcp 位点 (H2)。粉色，蓝色和绿色的球分别表示 Ni，O 和 Li 原子

作者通过 Bader 电荷分析定量分析了电荷的转移 (表 1)，对于 Li 原子，在 T, B, H1 和 H2 位置的电荷转移量分别为 -0.8689e, -0.8633e, -0.8778e 和 -0.8868e, 接近 -1.0e。同时，Ni 原子的电荷转移量也接近 -1.0e，导致价态从 Ni^{2+} 到 Ni^{3+} 增加，这伴随着透明 NiO 电极的颜色变化。

表 1. NiO (111) 平面在 H, B, H1 和 H2 位置的 Bader 电荷。

Species	Charge transfer(eV)			
	T	B	H1	H2
Ni	-1.0095	-1.0119	-1.0375	-1.0246
O	+1.0256	+1.0279	+1.0539	+1.0408
Li	-0.8689	-0.8633	-0.8868	-0.8778

图 4 为 NiO 表面的差分电荷密度计算结果。为了研究各种状态下 NiO 中镍离子的价态变化，进行了异位 XPS 测量。值得注意的是，在着色过程中，NiO 中所含 Ni^{3+} 离子的比例从 58.4% 增加到 68.9%，同时伴随着 Ni_2O_3 含量的增加 (图 4e-f)。XPS 分析结果与理论计算非常吻合。

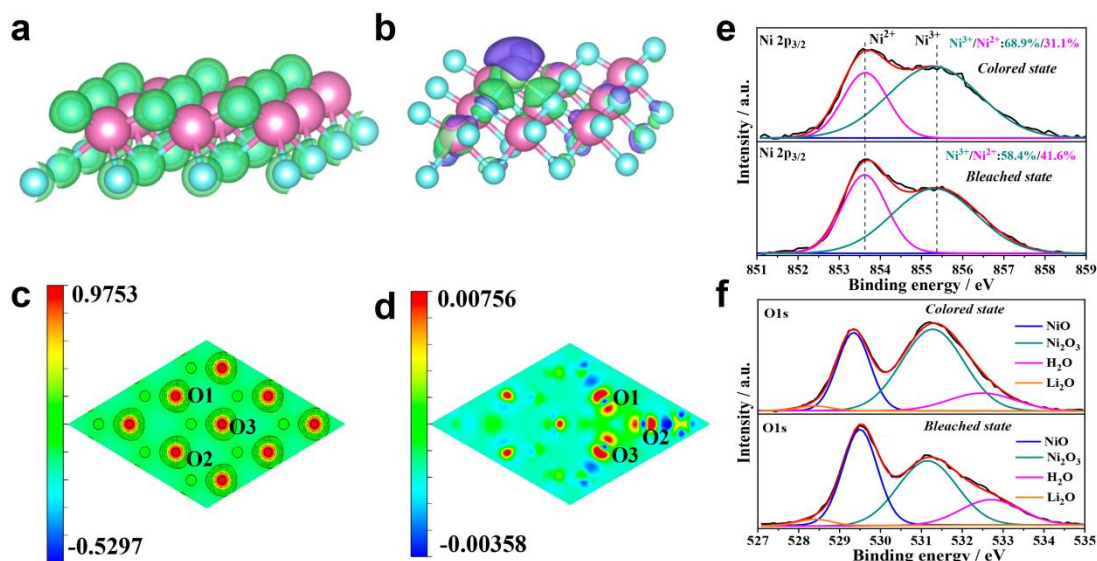


图 4. NiO 电极的电致变色机理。(a-b) (111)表面的差分电荷密度，其中紫色和蓝色部分代表电荷的损失和增益。(c) 在 NiO(111)表面沿(001)方向横截 2D 差分电荷密度；(d) 锂离子吸附前，沿(001)方向横截的差分电荷密度 2D 图。粉色，蓝色和绿色的球分别表示 Ni, O 和 Li 原子。(e-f) 在有色和漂白状态下的 XPS 光谱。

为了进一步了解吸附行为对电荷存储的影响，计算了 NiO(111)表面和 Li_xNiO 的电子态密度 (DOS)，如图 5a-d 所示。NiO 的带隙接近 3.37 eV，略小于实验值，当 Li 吸附到 NiO(111)表面时，带隙降低到 1.65 eV，随着 Li 浓度的增加，带隙持续减小，直至变为金属体系，表明该材料具有作为超级电容器的出色导电性能。为了探究 NiO 表面能吸附多少锂，计算了不同吸附浓度下的吸附能 (图 5e)、最大理论容量 (CM) 和插入电位 V。当吸附能超过 Li 的内聚能时，Li 枝晶开始形成。因此，最大理论表面容量为 106 mAh g⁻¹，对应于 Li_{0.296}NiO，平均插入电压值为 0.882 V (图 5f)。

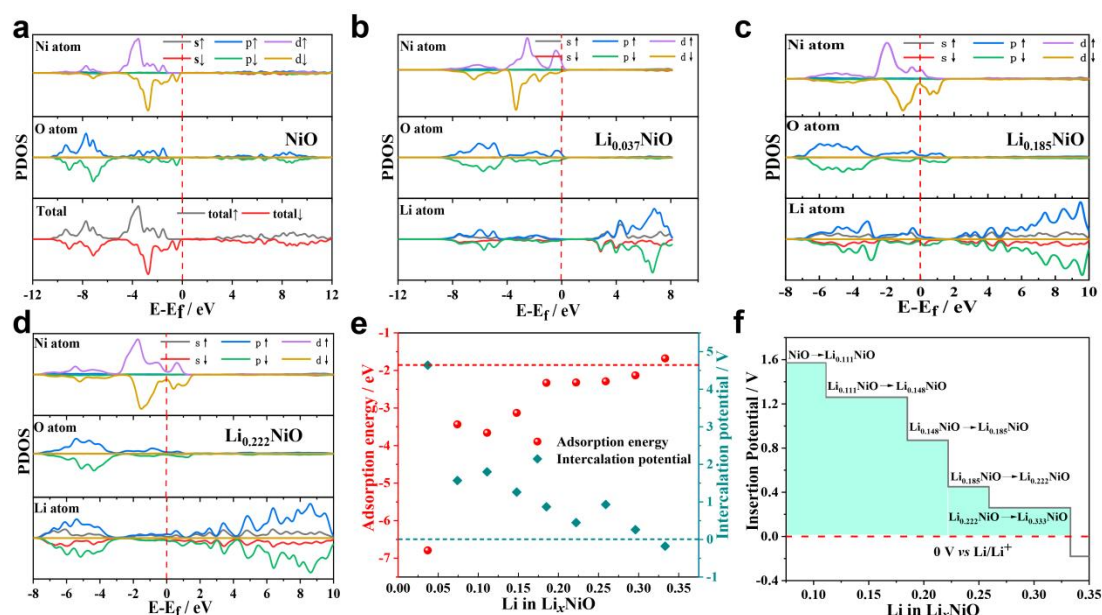


图 5. NiO 电极的吸附行为。(a) NiO 的分波态密度 (PDOS)。(b-d) 分别为 $x = 0.037$ 、 0.185 、 0.222 的 Li_xNiO 的分波态密度 (PDOS)。(e) 吸附不同的浓度锂离子的吸附能。(f) NiO(111)表面 fcc 位的嵌入电压。

3.4 锂离子扩散能垒计算

为了评估扩散行为对电荷存储机理的影响，采用 **MedeA Transition State Search 模块** 分别研究了表面扩散、界面扩散和体扩散对电荷存储机理的影响。

首先研究了表面扩散的影响，结果表明沿 A 和 B 方向的扩散能垒均为 224 meV，这两个路径的离子扩散速度相当。其次研究界面扩散，锂离子从表面扩散至亚层再到第三层的扩散能垒为 12.44 eV，如此高的扩散能垒限制了锂离子在亚层的扩散。此外还研究了锂离子的体内扩散，路径 1、路径 2 和路径 3 的扩散能垒分别为 0.66 eV，0.72 eV 和 0.66 eV，通常高于表面扩散的扩散势垒，但低于表面扩散的能垒。结果表明，大多数 Li 原子吸附在表面上，但其中的一小部分在充电/放电过程中会迁移到内部。由于表面朝着主体内部的超高扩散势垒，扩散控制的容量仅对电荷存储有少许贡献。这进一步证实了在电荷存储过程中表面扩散的优势。

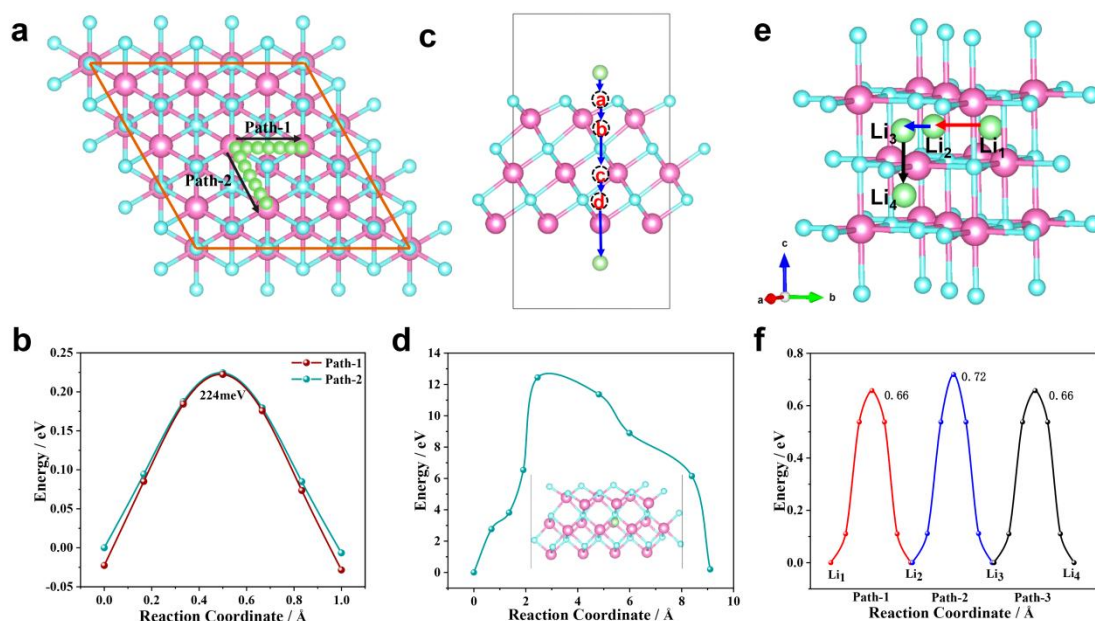


图 6. NiO 表面和体内的锂离子扩散能垒。(a) (111) 表面上可能的锂离子扩散路径。(b) Li 离子沿着路径 1 和路径 2 的扩散能垒。(c) 锂离子从表面扩散 a 到 d 到体内的可能扩散路径。(d) 表面到体内的扩散能垒。(e) 可能的体扩散路径: Li_1 到 Li_2 , Li_2 到 Li_3 和 Li_3 到 Li_4 分别对应路径 1, 路径 2 和路径 3。(f) 体内扩散对应的扩散能垒。粉色, 蓝色和绿色的球分别表示 Ni, O 和 Li 原子。

4. 总结与展望

本文结合实验和理论分析对溅射沉积的 NiO ESC 进行了全面深入的研究。

结果表明所制备的 NiO ESC 表现出优异的速率能力和高度可逆的电致变色行为。

能量存储受赝电容和扩散电容共同影响, 而表面电容行为占主导。此外, 通过第一性原理计算进一步研究了吸附和扩散机理, 结果表明锂原子优先占据 NiO(111) 面上的 fcc 位置, 最终在表面上形成 $Li_{0.296}$ NiO。由于主体材料的价态改变, 电致变色行为伴随有表面氧化反应。并且在(111)面上吸附的 Li 原子将首先在电极表面水平扩散, 然后扩散到亚层, 最后大量扩散。值得注意的是, 计算的理论表面容量 (106 mA h g^{-1}) 约占总实验容量 (137 mA h g^{-1}) 的 77.4%, 表明表面存储过程在电荷存储机制中起着不可或缺的作用。NiO 电极详细的电致变色能量存储机制的揭示可能为新颖的 ESC 电极的设计提供新的思路。本文开发的理论方法也适用于探索其他过渡金属氧化物基 ESC 电极的动力学和吸附和扩散过程的机理。



参考文献：（对应标准案例-101）

Luo Z, Liu L, Yang X, et al. Revealing the charge storage mechanism of nickel oxide electrochromic supercapacitors[J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(35): 39098-39107.

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA Transition State Search



MedeA 在半导体材料之发光材料中的应用

中心对称钙钛矿结构 ($\text{MgGeO}_3\cdot\text{Mn}^{2+}$) 的深红色到近红外应力发光用于潜在的动态签名与防伪

关键词：中心对称钙钛矿、缺陷工程、应力发光、DFT 分析

1. 案例背景

应力发光 (ML) 是材料在收到摩擦、拉伸、断裂和压缩等外部机械刺激下发出的从可见光至近红外 (NR) 的一种发光现象。弹性应力发光材料 (EML) 由于具有实时、可重复、可靠的应力传感特性而受到越来越多研究者的关注, EML 材料在可穿戴设备、防伪、生物力学和结构诊断等方面显示出巨大的应用潜力。ML 的发光从可见光到近红外光谱范围, 如在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{: Ce}^{3+}$ (紫外光, 375 nm)、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{: Eu}^{2+}$ (绿光, 520 nm)、 $\text{SrCaSi}_2\text{O}_7\text{: Eu}^{2+}$ (蓝光, 450 nm)、 $\text{LiNbO}_3\text{: Pr}^{3+}$ (红光, 619 nm) 和 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7\text{: Nd}^{3+}$ (近红外, 900 nm) 中, 其中稀土离子多作为激活离子使用。但稀土离子天然储量相对较低, 发射频带较窄, 进一步限制了实际应用的范围。过渡金属离子受到越来越多研究者的青睐。本研究中, 作者采用高温固相反应法制备了 ($\text{Mg}_{1-x}\text{GeO}_3\cdot x\text{Mn}^{2+}$) 一种中心对称钙钛矿结构 ML 材料, Rietveld 细化、PL 光谱、XPS 和 EPR 结果证实了 Mn^{2+} 离子成功进入主晶格。各种缺陷的存在对 PL、PersL 和 ML 发射有促进作用。缺陷会在所有样品的禁带中形成陷阱能级。结合 TL 和光带隙和 DFT 计算, 进一步说明了 PL、PersL 和 ML 之间的内在关系。 Mn^{2+} 离子的引入会产生新的缺陷(Mn_{Mg}), 并与基体中固有缺陷结合形成新的陷阱, 导致浅陷阱能量深度显著降低。随后, 陷阱中捕获的载流子在力的刺激下更容易得到释放, 这是 ML 发射的主要原因。

2. 建模与计算方法



作者通过 **MedeA Environment** 中 **InfoMaticA** 数据库搜索 MgGeO_3 结构, 采用 **Supercell Builder** 功能创建 $1 \times 2 \times 3$ 超胞体系, 随后采用 **Random Builder** 功能将 1% 的镁替换为 1% 锰, 以符合 1% Mn^{2+} 掺杂的实验事实。作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法, 对体系进行结构优化并分析能带结构、态密度等电子性质, 计算过程中在 Mn d 轨道上加 U, 设置 U-J 为 2 eV; 计算设置截断能为 400 eV, K 点 $4 \times 4 \times 4$; 力收敛精度为 0.02 eV/Å, 电子收敛标准为 10^{-5} eV/atom。

3. 结果与讨论

3.1 实验研究

作者通过采用高温固相反应法制备了 $(\text{Mg}_{1-x}\text{GeO}_3 \cdot x\text{Mn}^{2+})$ 一种中心对称钙钛矿结构 ML 材料。随后采用 XRD、XPS、EPR 表征材料, $\text{Mg}_{1-x}\text{GeO}_3 \cdot x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0.0\%, 11.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%$ 和 3.0%) XRD 谱图与 MgGeO_3 (PDF 34-0821) 吻合良好, 表明掺杂 Mn^{2+} 对晶相影响可忽略不计 (Fig. 1a)。高分辨率 XPS 光谱观察到 Mn 2p 有两个特征峰: 641.9 eV 和 653.8 eV, 分别对应于 Mn^{2+} 的 2p $3/2$ 、2p $1/2$ (Fig. 1b); 与 MgGeO_3 样品相比, 1.0%、2.5% Mn^{2+} 掺杂样品的 EPR 曲线在 $g \approx 2$ 处出现 Mn^{2+} 特征信号 (Fig. 1c); 1.0% Mn^{2+} 掺杂样品的 EPR 曲线在 3200~3800 G 范围内分裂为 6 条超谱线, 属于 Mn^{2+} 共振信号, 来源于未配对电子与自旋值为 $I=5/2$ 的 Mn 核相互作用 (Fig. 1c)。通过以上表征证明, Mn^{2+} 成功进入主晶格中。

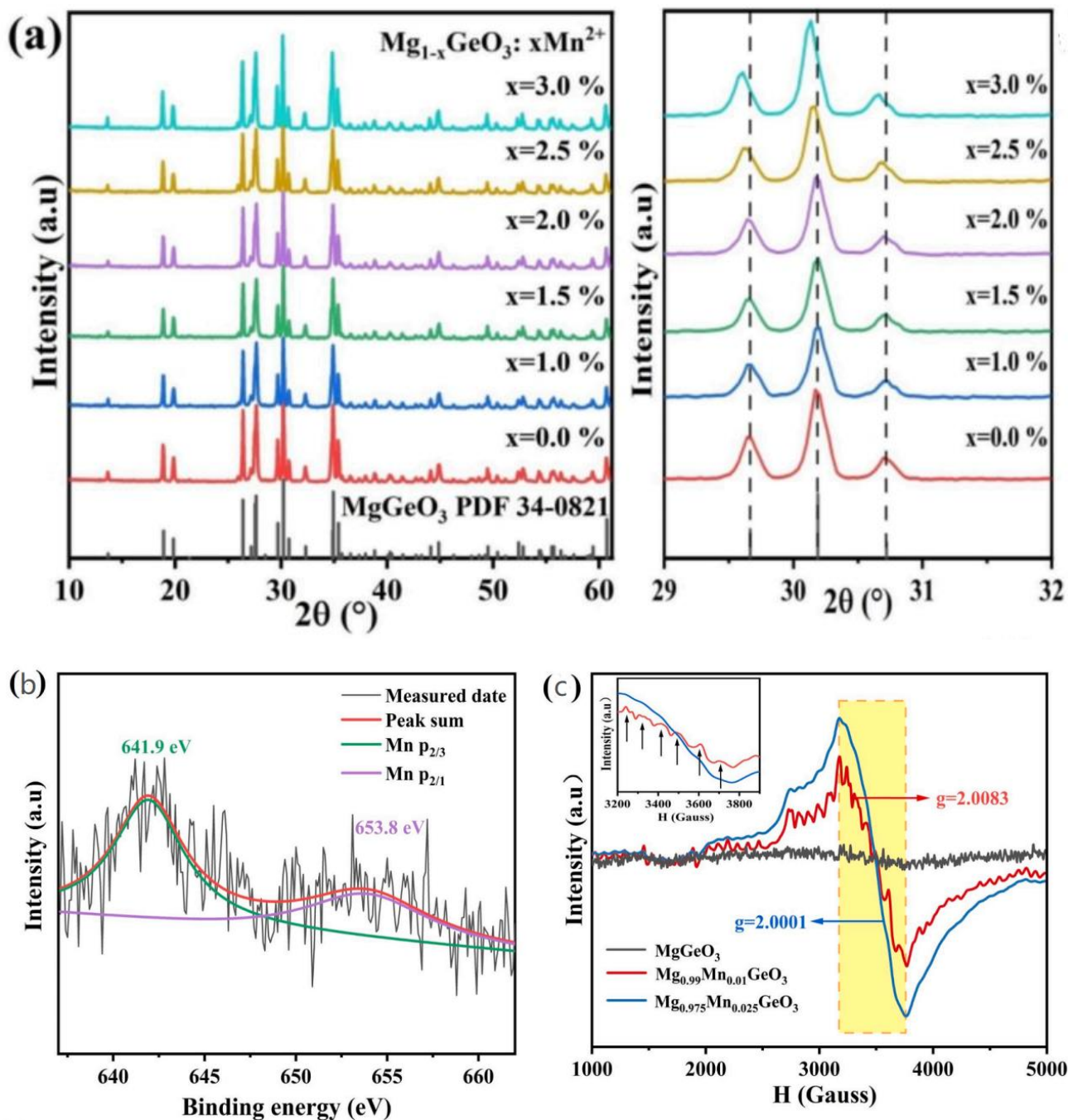


图 1 $\text{Mg}_{1-x}\text{GeO}_3 \cdot x\text{Mn}^{2+}$ 结构表征: (a) XRD 图谱; (b) XPS 图谱; (c) EPR 曲线

随后作者体系进行 ML 机理研究, 见图 2。从图 2a 中可知, Mn^{2+} 掺杂后, 在 230-300 nm 紫外区域发现强吸收带, 归因于 O^{2-} 与 Mn^{2+} 之间电荷转移。由于每个 $3d^5$ 能级是双自旋或四自旋, Mn^{2+} 自旋能量跃迁被禁止, 导致 370-420 nm 内吸收带减弱。通过 DFT 计算光学带隙能量 (E_g) 分别为: 5.61 eV($x=0.000$)、4.24 eV($x=0.010$)、4.22 eV($x=0.015$)、4.19 eV($x=0.020$)、4.08 eV($x=0.025$)及 4.15 eV($x=0.030$); 与主体样品相比, 随着 Mn^{2+} 浓度增加,



带隙 (E_g) 逐渐变窄, 归于 O 与 Mn 离子键合作用。光学带隙变化对 PL、PersL 和 ML 发射有重要影响, 光学带隙变窄意味着电子在 UV 激发下更有可能从价带激发到导带, 从而产生更高的 P 发射。用 254 nm 紫外线灯照射所有样品 TL 曲线 60 秒, TL 峰形状和位置相似, 表明所有样品都存在相同的缺陷类型 (见 Fig. 2b); TL fitted 曲线见图 2c, 从图 2c 可知有三个特征信号峰, 其中 fitted 结果与 PersL 曲线一致。随着 Mn^{2+} 离子浓度增加, 每个峰的积分面积先增加后减小趋势 (见 Fig. 2c), 可能与缺陷浓度 ($Mn_{Mg}, V''_{Mg}, V_{\ddot{O}}$) 变化相关。TL 曲线衰减趋势与 ML、PersL 一致, 表明缺陷在 ML 和 PersL 过程中起作用。

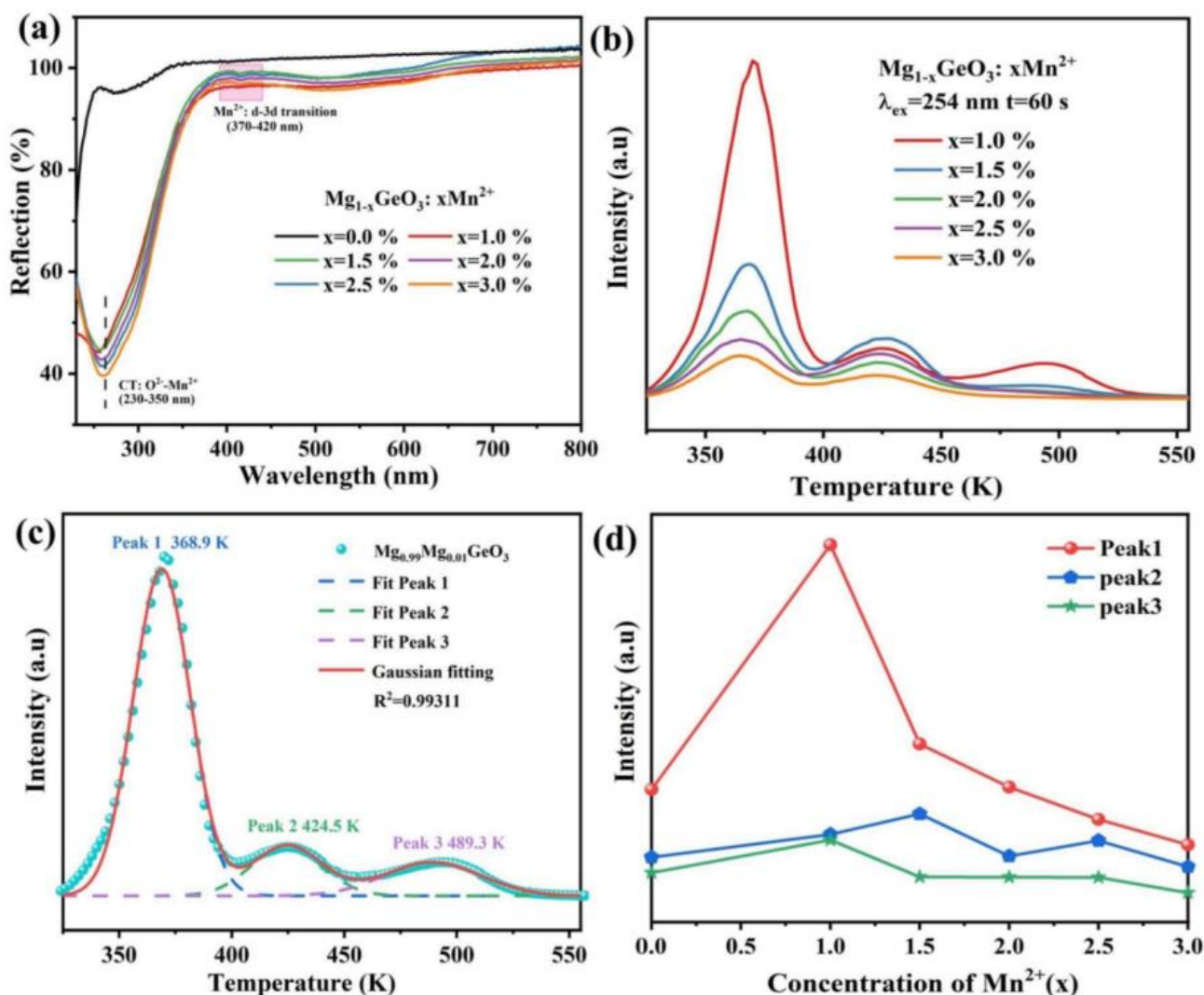


图 2 $Mg_{1-x}GeO_3 \cdot xMn^{2+}$ 结构: (a) 漫反射光谱; (b) TL 曲线; (c) $Mg_{0.99}Mn_{0.01}GeO_3$ 拟合 TL 曲线; (d) 每个 TL 峰积分强度

3.2 理论研究



为了更好地理解 $\text{Mg}_{1-x}\text{GeO}_3 \cdot x\text{Mn}^{2+}$ 电子结构，作者采用 **MedeA VASP** 模块对体系进行分析。 MgGeO_3 和 $\text{Mg}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{GeO}_3$ ($\text{Mg}_{95}\text{MnGe}_{96}\text{O}_{288}$) 能带结构及态密度 (DOS) 见图 3 所示。基质晶体在 Γ 点处有 3.20 eV 直接带隙 (Fig. 3a)。当掺杂 Mn^{2+} 离子时，Mn 3d 轨道能级出现在基质带隙中，通过 Mn 与 O 离子之间的键合作用，将 $\text{Mg}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{GeO}_3$ 带隙拉至 3.10 eV (Fig. 3c)。未被占据的自旋向下 Mn 态实际上不参与光致发光过程，它应是最低激发态，具有完全不同的 $3d^5$ 电子构型 (Fig. 3d)。费米能级以下的 Mn 3d 电子占据了所有可用过的自旋向上的 d 态，与 $3d^5$ 构型具有高度自旋相对应 (Fig. 3d)。Mn²⁺ 离子引入的杂质态导致了 3d-3d 辐射跃迁。当 $\text{Mg}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{GeO}_3$ 受到较高能量的外部光子激发，电子获得足够的能量并跃迁到导带(CB)；然后能量转移到 Mn 3d 激发态上，随后辐射 d-d 跃迁到 Mn3d 基态。通过这样的能量转移过程和 Mn 3d-3d 辐射跃迁，在紫外光激发下可以很容易地观察到深红色的发光。

上述理论模拟结果与晶体场角度看 Mn 发光结果吻合较好。

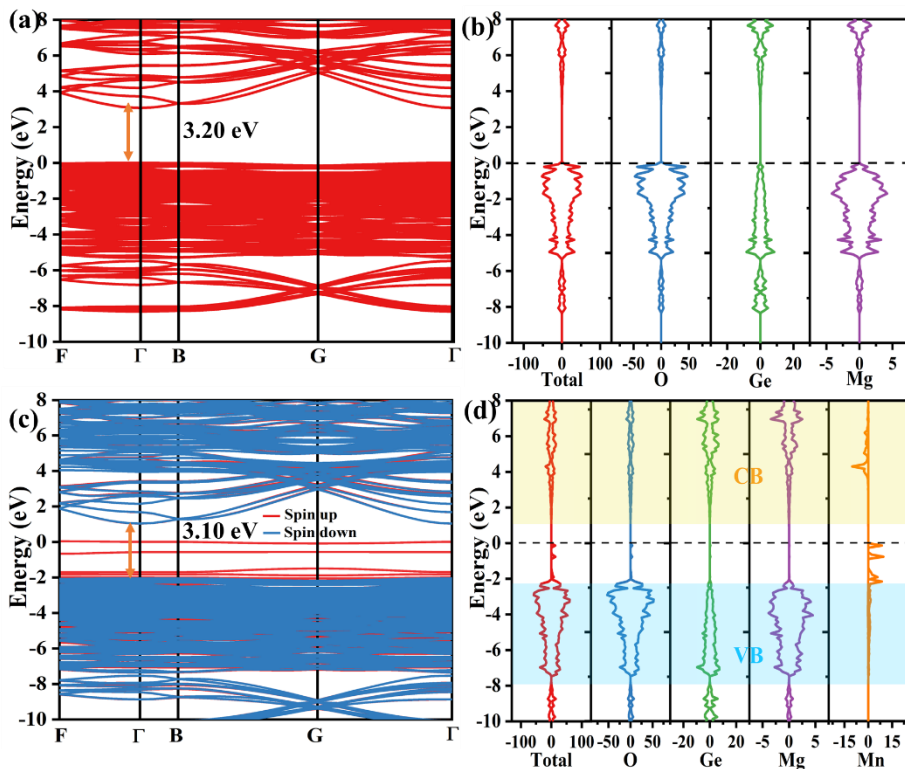


图 3 MgGeO_3 及 $\text{Mg}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{GeO}_3$ 能带结构及态密度(DOS)



4. 总结与展望

本案例中，作者报道了一种中心对称钙钛矿化合物 ($\text{Mg}_{1-x}\text{GeO}_3 \cdot x\text{Mn}^{2+}$) 应力发光材料，钙钛矿结构具有较大的晶格空间，可以容纳更多的缺陷和发光中心 Mn^{2+} 离子。通过实验表征及理论计算表明 Mn^{2+} 引入产生新的缺陷，并与基体中固有缺陷结合形成新的陷阱，导致浅陷阱能量深度显著降低；缺陷中捕获的载流子在力的刺激下更容易得到释放。缺陷的存在对 PL、PersL 和 ML 发射有促进作用。本研究为开发高效的近红外 ML 材料开辟新的途径，并在防伪和信息加密等领域显示出各种潜在的应用前景。

参考文献：（对应标准案例-147）

Yao Xiao, Puxian Xiong et al. Deep-red to NIR mechanoluminescence in centrosymmetric perovskite $\text{MgGeO}_3: \text{Mn}^{2+}$ for potential dynamic signature anti-counterfeiting. Chemical Engineering Journal 453 (2023) 139671

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP

➤ 更多 MedeA 技术资料，请关注微信公众号：源资科技 VASP



MedeA 在半导体材料之应力发光材料中的应用

阳离子缺陷诱导 Mn^{2+} 激活钙钛矿结构的自还原行为产生应力发光

关键词：应力发光、 Mn^{2+} 、缺陷工程、自还原、DFT 研究

1. 案例背景

应力发光 (ML) 材料在应力传感、信息防伪和生物应力成像等领域具有广阔的应用前景。ML 材料的开发广泛基于非中心对称结构晶体，其中机械刺激引起的压电场可以有效地促进被缺陷捕获的载流子释放，从而产生 ML 发射。然而，中心对称材料大研究很少，这严重限制了材料的选择范围。最近，中心对称化合物已被证明在机械刺激下在缺陷和发光离子周围产生局部压电场，这有利于产生 ML 发射。但其内在机理并不清楚。缺陷控制的 ML 材料的开发有限。受缺陷诱导 Mn^{4+} 到 Mn^{2+} 自还原过程启发，作者创造性地提出了阳离子空位模型确定潜在缺陷控制 ML 机理。这项工作中，作者成功合成了 Mn^{2+} 激活的深红色至近红外中心对称钙钛矿 ML 材料，理论计算和实验结果证实了自还原机理。同时， Mn^{2+} 是唯一的发光中心离子；与间隙氧模型不同的是，阳离子/阴离子缺陷模型创新的被提出，成功地解释了自还原和 ML 释放机制。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 中 **InfoMaticA** 数据库搜索 MgGeO_3 结构，采用 **Supercell Builder** 功能创建 $1 \times 2 \times 4$ 超胞 ($\text{Mg}_{128}\text{Ge}_{128}\text{O}_{384}$) 体系，随后采用 **Random Builder** 功能将 1% 的镁替换为 1% 锰，以符合 1% Mn^{2+} 掺杂的实验事实。作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法，对体系进行结构优化并分析能带结构、态密度等电子性质，计算过程



中在 Mn d 轨道上加 U，设置 U-J 为 2 eV；计算设置截断能为 400 eV，K 点 4x4x4；力收敛精度为 0.02 eV/Å，电子收敛标准为 10^{-5} eV/atom。

3. 结果与讨论

3.1 实验研究

作者通过采用高温固相反应法制备了 $M_{1-x}GOM_x$ ($x=0.0\%, 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%, 3.0\%, 3.5\%$ 及 4.0%) 中心对称钙钛矿结构 ML 材料。随后采用 XRD 表征，XRD 谱图与 MGO (PDF 34-0821) 标准谱图吻合较好，表明样品均属于纯相（见图 1a）。随着掺杂浓度增加，XRD 衍射峰逐渐向低角度移动，表明晶胞有膨胀（见图 1b）；如图 1c 所示，与未掺杂的 MGO 晶体相比，随着 Mn^{2+} 浓度增加，晶胞体积 (V) 及晶格常数 (a, b, c) 增加；如图 1d 所示， $[MgO_6]$ 和 $[GeO_4]$ 多面体交替连接，形成层状钙钛矿结构。 $M_{0.975}GOM_{0.025}$ 样品 PL 光谱中有两个发射带，分别对应 Mn1 (713 nm, 强晶体场) 和 Mn2 (671 nm, 弱晶体场) 位点（图 1f）；图 1g 漫反射光谱中，在 370-420 nm 范围内出现一个较弱吸收带，归因于 Mn^{2+} 自旋禁止跃迁导致，与 PLE 结果一致。图 1h XPS 光谱中有两个特征峰：641.53 eV、653.71 eV，分别对应 Mn^{2+} $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 态。在低掺杂浓度 $M_{1-x}GOM_x$ ($x=0.0\%, 1.0\%, 1.5\%$ 和 2.0%) 下，与 MGO 相比，EPR 曲线进一步分裂成六重超细共振线，精细结构来源于未配对的电子云与自旋 $I=5/2$ 的 ^{55}Mn 原子核之间的相互作用（图 1i）

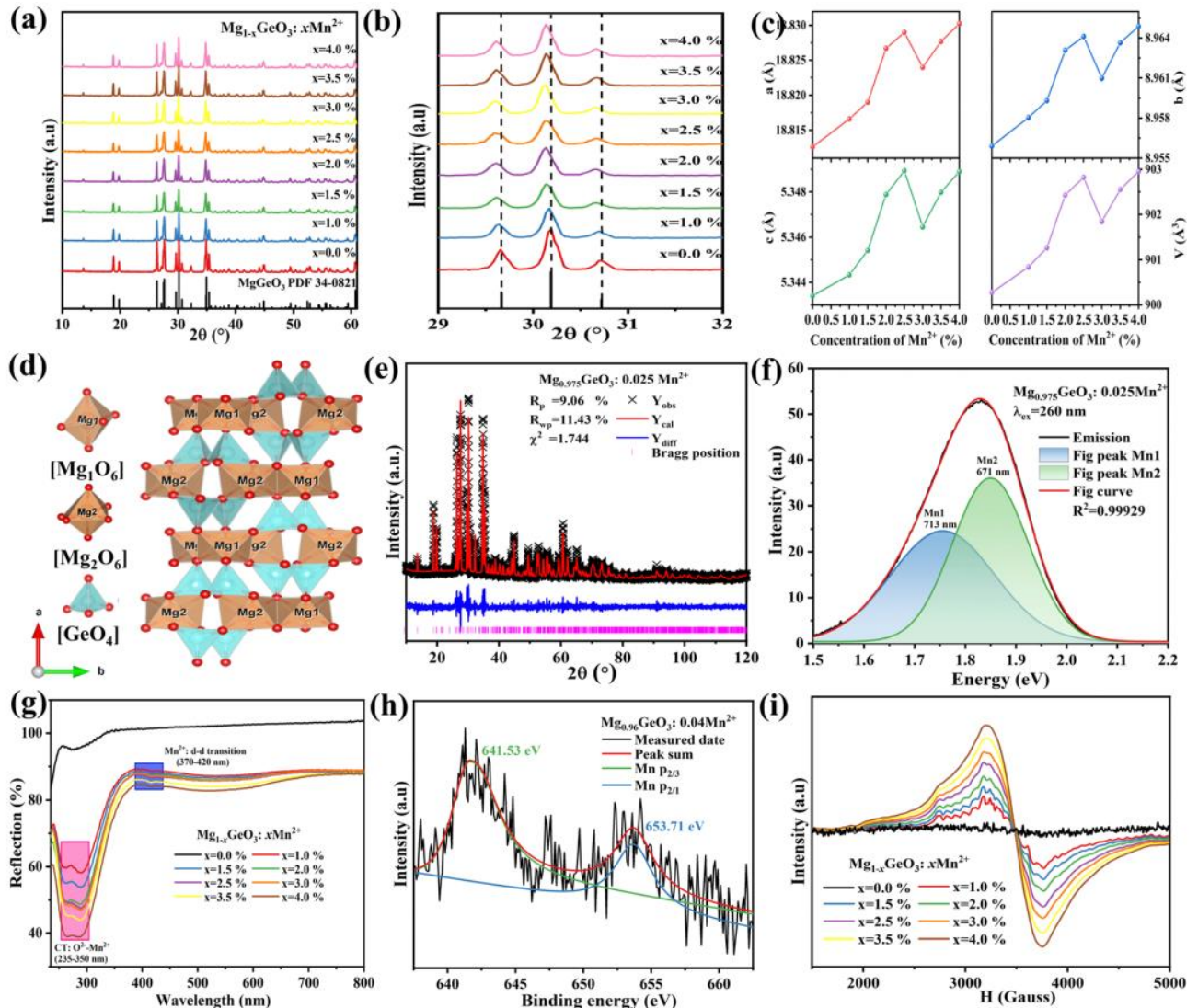


图 1 $Mg_{1-x}Ge_xO_3:xMn^{2+}$ ($x=0.0\%, 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%, 3.0\%, 3.5\%$ 及 4.0%) (a) XRD 谱图; (b) $2\theta=29\text{--}32^\circ$ 之间 XRD 谱图; (c) 不同 Mn^{2+} 浓度下晶格参数 (a, b, c); (d) 沿 c 方向观察到 MGO 晶体结构; (e) $Mg_{0.975}Ge_{0.025}O_3:0.025Mn^{2+}$ Rietveld 精细化; (f) $Mg_{0.975}Ge_{0.025}O_3:0.025Mn^{2+}$ PL 光谱; (g) 漫反射光谱; (h) XPS 曲线; (i) EPR 曲线

随后作者对样品进行发光性能表征，见图 2。PLE 光谱中在 680 nm 有两个峰，其中强吸收峰（235-350 nm）来自于 $O^{2-} - Mn^{2+}$ 电荷转移带；弱吸收峰在 370-420 nm 范围来自于 Mn^{2+} 的 ${}^6A_{1g}({}^6S)$ 基态向 ${}^4T_{1g}({}^4P)$ 、 ${}^4T_{2g}({}^4D)$ 、 ${}^4A_{1g}/{}^4E_g({}^4G)$ 、 ${}^4T_{2g}({}^4G)$ 及 ${}^4T_{1g}({}^4G)$ 激发态转变（见图 2a）。 $Mg_{1-x}Ge_xO_3$ 的 PL 和 PLE 光谱都显示出相同的峰谱，说明 Mn^{2+} 是唯一的发光中心（图 2c、2d）。PL 强度在 $x=2.5\%$ 时达到最大，随后由于浓度猝灭逐渐降低；浓度猝灭源于 Mn^{2+} 非辐射能量转移，这种转移可通过超交换或偶极-偶极相关作用发生。图 2f 所示，平均荧光



寿命 (t^*) 维持在毫秒量级, 随着掺杂离子浓度增加, t^* 从 13.02 ms 逐渐减小到 7.51 ms, 表明 Mn^{2+} 之间的超交换相互作用使更多处于激发态电子返回到基态。

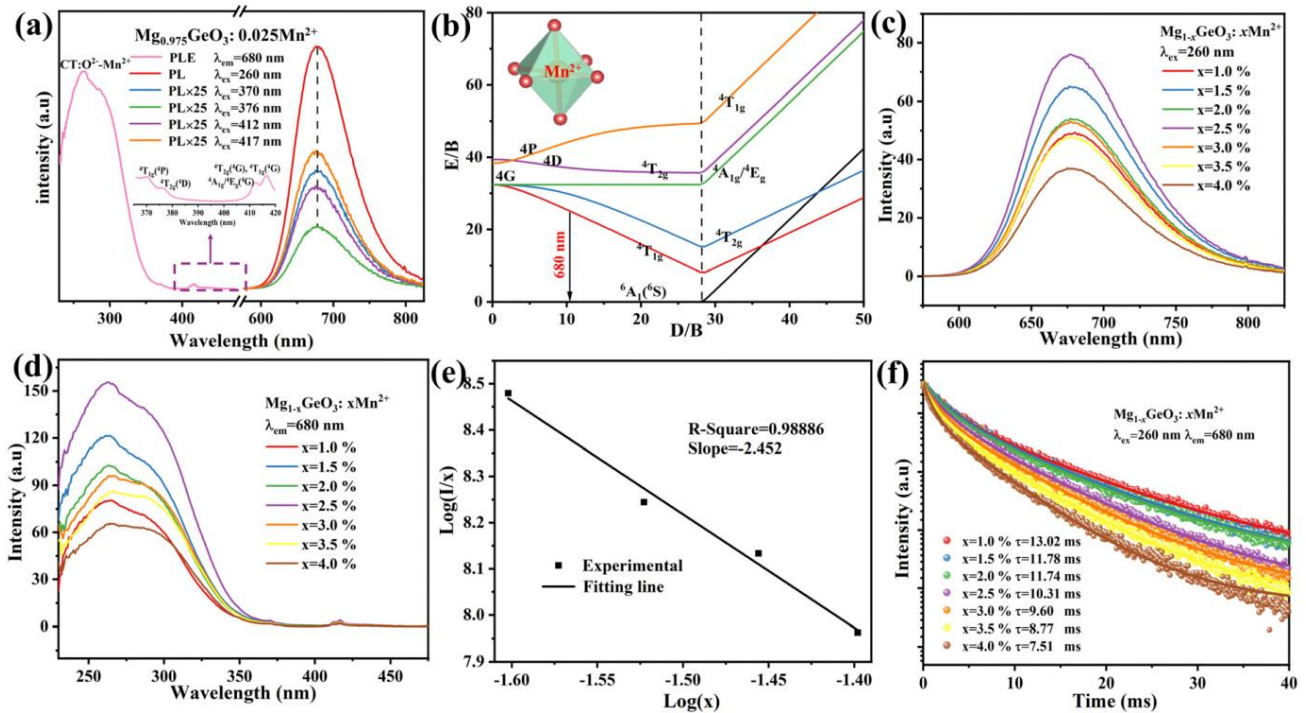


图 2 (a) PL 和 PLE 光谱; (b) Mn^{2+} Tanabe-Sugano 图; (c-d) $Mg_{1-x}GeO_3:xMn^{2+}$ ($x=0.0\%, 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%, 3.0\%, 3.5\%$ 及 4.0%) 的 PL 和 PLE 光谱; (e) $\lg(1/x)$ 对 $\lg(x)$ 关系 ($x=0.0025, 0.03, 0.035$ 及 0.04); (f) $Mg_{1-x}GeO_3:xMn^{2+}$ ($x=0.0\%, 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%, 3.0\%, 3.5\%$ 及 4.0%) 的荧光衰减寿命

3.2 理论研究

作者为验证自还原模型, 采用 **MedeA VASP** 模块对基质和三种不同替代情况模型进行总能量及缺陷形成能比较。计算表明, 模型 IV 形成能最低 ($E^f = -3.86 \text{ eV}$), 进一步验证了实验数据有效; 模型 IV 在 G 点处有直接带隙 (带隙为 3.72 eV , 见图 3c), 与实验值比较接近 ($E_g = 3.87 \text{ eV}$)。当掺杂 Mn^{2+} 时, 来自 Mn 3d 轨道能级出现在基质带隙中。费米能级以下被占据的 Mn 3d 电子填充了所有可能得自旋向上 d 态, 与图中 $3d^5$ 构型高自旋对应。 Mn^{2+} 在带隙中引入的杂质态导致 3d-3d 辐射跃迁。 V_{Mg}'' 态位于价带 (VB) 顶部附近。当模型 IV 被更高能量的外部光子激发时, 电子获得足够能量跃迁到导带 (CB), 然后电子和空穴结合产生能量。能量转移到 Mn 3d 激发态, 而后辐射 d-d 跃迁到 Mn 3d 基态。通过这种能量转移



和 Mn 3d-3d 辐射跃迁，较易观察到优异的 PersL 和 ML 性能。上述模拟结果与晶体场角度 Mn 发光效果吻合较好。

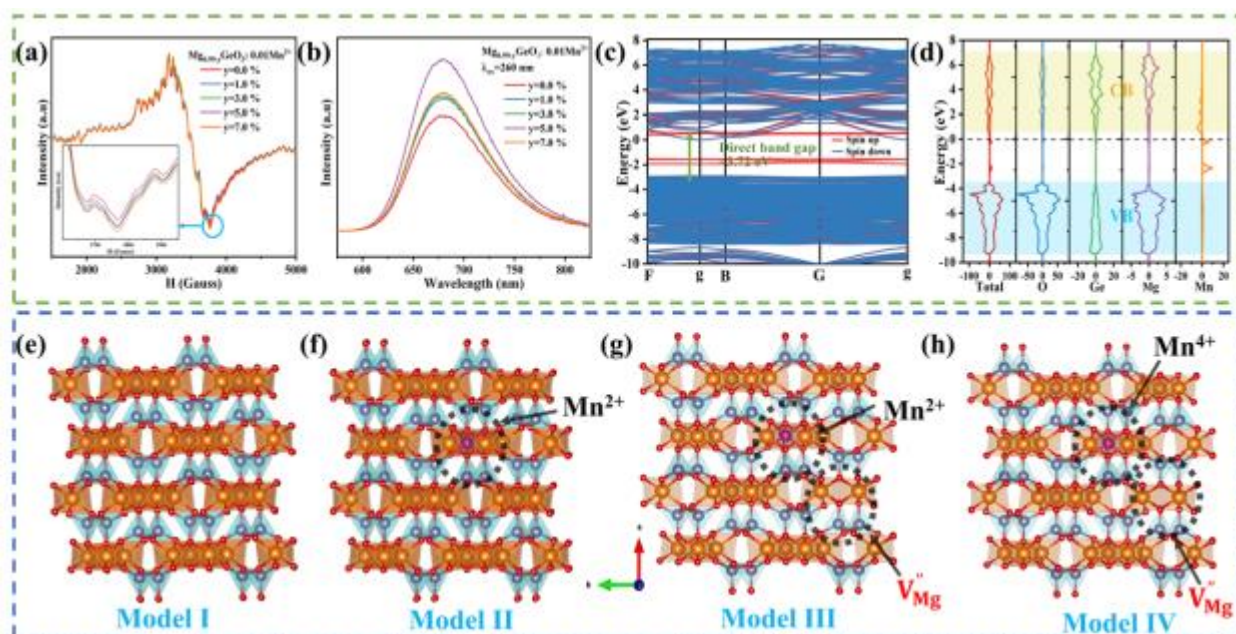


图 3 (a) $Mn_{0.99-y}GOM_{0.01}$ ($y=0.0\%, 1.0\%, 3.0\%, 5.0\%, 7.0\%$) EPR 曲线; (b) $Mn_{0.99-y}GOM_{0.01}$ PL 光谱; (c) 模型 IV 能带结构; (d) 模型 IV 态密度; (e-h) 模型 I 至模型 IV

表 1 Mn^{4+} 或 Mn^{2+} 掺杂的 MGO 总能量(E_{tot})和形成能(E^f)

MgGeO ₃ compound	host	Mn ²⁺ ion occupy Mg ²⁺ site	Mn ²⁺ ion replaces Mg ²⁺ site leaving a V_{Mg}''	Mn ⁴⁺ ion replaces Mg ²⁺ site leaving a V_{Mg}''
E_{tot} (eV)	-4047.57	-4051.15	-4043.89	-4050.65
E^f (eV)	0	-2.87	-3.15	-3.86

4. 总结与展望

本案例中，作者合成了 Mn^{2+} 激活的中心对称钙钛矿结构化合物，获得了可重复性的深红色到近红外的 ML。作者结合 DFT 模拟及实验结果（Rietveld 精化、PL、XPS、EPR、TL 测试等），详细研究了 Mn^{4+} 到 Mn^{2+} 高效 ML 方向的自还原行为。本研究具有以下三个优点：

- (1) 创造性提出了自还原过程，深入解释了 ML 机理，突出阳离子空位的重要性。同时，缺陷效应也证明了 ML、PersL 和 PL 之间的浓度依赖关系；
- (2) 深入理解中心对称钙钛矿结构中缺陷诱导 ML 现象，为探索高性能 ML 材料提供了新思路；
- (3) 结合 X 射线、980 nm 激



光和 254 nm 紫外灯不同激发源下的多模发光，提出了一种新的先进应用。总之，本文从缺陷工程角度对应力发光机理进行探讨，有利于未来高性能应力发光材料研究。

参考文献：（对应标准案例-149）

Yao Xiao, Puxian Xiong et al. Cation-defect-induced self-reduction towards efficient mechanoluminescence in Mn²⁺-activated perovskites. *Materials Horizons* 116(2023): 108811

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP



MedeA 在半导体材料之光伏器件中的应用

尖晶石 MRh_2O_4 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}$) 结构、电子、力学及

振动性质：基于 DFT 研究

关键词：光电化学电池(PECs)、尖晶石、声子、力学性质、MedeA VASP、DFT

1. 研究背景

随着科技进步，对能源的需求越来越多，寻找新能源和替代能源是研究热点。光电化学电池 PECs 能利用阳光将水分解为氢和氧可再生能源。在 PECs 反应中，需要用催化剂提高反应速度，这种催化剂主要由半导体制成，催化剂也被用作光吸收材料，提供足够的光电压，使水分解为氢气和氧气。光伏材料的带隙是 PECs 反应的主制约因素之一。能捕获可见光的尖晶石且具有合适带隙，是 PECs 反应的理想材料。到目前为止，对 MRh_2O_4 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}$) 尖晶石研究有限。本案例中，作者通过第一性原理研究了尖晶石 MRh_2O_4 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}$) 的结构、电子性质，并进一步分析尖晶石结构的力学稳定性及振动特性。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **InfoMaticA** 搜索了空间群为 Fd-3m 的尖晶石 MRh_2O_4 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}$) 结构。接着，作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 DFT+U 方法对各结构进行优化，对 Rh 的 d 电子和 P 电子加 $U_{\text{eff}}=3 \text{ eV}$ ，截断能选取 510 eV，K 点选取 $8 \times 8 \times 8$ ；计算了不同结构的形成能，采用 **MedeA-MT** 模块分析立方尖晶石 MRh_2O_4 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}$) 结构稳定性，并采用 **MedeA-Phonon** 模块计算了振动性质。

3. 结果与讨论

3.1 结构性质

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对立方尖晶石 MRh_2O_4 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}$) 结构进行优化，尖晶石结构见图 1。尖晶石结构化合物有两种阳离子，根据阳离子位置分布，可分为正尖晶石结构和反尖晶石结构。正尖晶石中，A-type 阳离子占据四面体位置，B-type 阳离子占据八面体位置。而反尖晶石中，四面体位置被 B-type 阳离子占据，八面体位置则由 A-type 和一个 B-type 阳离子共同占据。尖晶石结构特征可用晶格参数 a 及内部参数 u 表示。作者用的正尖晶石 MRh_2O_4 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}$) 结构参数见表 1，计算得到的 ZnRh_2O_4 a 值和 u 值分别是 8.59/0.2605； CdRh_2O_4 的 a 值、 u 值分别是 8.86/0.2682，计算结果非常接近实验值。

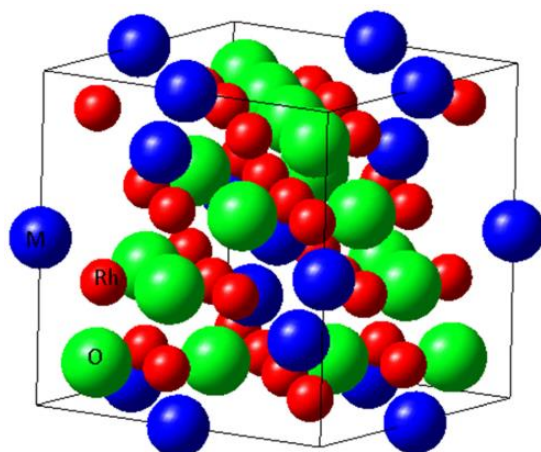


图 1 MRh_2O_4 ($M=Cd, Zn$) 结构

表 1 立方($Fd-3m$)尖晶石晶格参数

		Lattice constants			u	E_g (eV)	
		a	b	c			
$ZnRh_2O_4$	GGA+U	8.59			0.2605	1.87	This Study
		8.54			0.263	2.74	Exp. [43–45]
		8.64			0.261		GGA [24]
		8.55					GGA-PBE [46]
		8.65				3.05	B3LYP [46]
		8.57					PBE [47]
		8.48					HSE [47]
		8.56					GGA+U [25]
		8.67					GGA [47]
		8.49			0.260		HSE [22]
		8.51					Exp. [48]
		8.51					Exp. [49]
		8.50			0.260	0.85	GGA [29]
		8.86			0.2682	1.75	This study
$CdRh_2O_4$	GGA+U	8.77					Exp. [50]
		8.73					Exp. [51]
		8.78					Exp. [52]
		8.77					Exp. [53]
		8.72					Exp. [18]
		8.79				1.06	LDA [54]
		9.03					GGA [54]
		8.77			0.2682	0.74	GGA [29]

3.2 力学性质及电子性质分析

接着作者采用 **MedeA-MT** 模块对 MRh_2O_4 ($M=Cd, Zn$) 进行力学性质分析，弹性常数、杨氏模量、泊松比等参数见表 2。从表 2 中可知， $CdRh_2O_4$ 体模量略大于 $ZnRh_2O_4$ ，说明 $CdRh_2O_4$ 更硬；而 $ZnRh_2O_4$ 剪切模量大约 $CdRh_2O_4$ ，可知尖晶石 $ZnRh_2O_4$ 沿剪切方向上的变形小于 $CdRh_2O_4$ 。泊松比能显示材料剪切应力稳定性，也是材料键合性的体现。 $CdRh_2O_4$ 和 $ZnRh_2O_4$ 泊松比分别为 0.38/0.30，泊松比相当高，说明 $Cd(Zn)-, Rh-, O$ 原子之间成键更具方向性。Cauchy's pressure(C11-C44)决定材料是否



有金属（角）键，也是立方晶体韧性和脆性的度量。 CdRh_2O_4 和 ZnRh_2O_4 的 Cauchy's pressure 分别是 153.23/186.5，说明这两种材料具有很好的延展性。

表 2 CdRh_2O_4 及 ZnRh_2O_4 力学性质

	CdRh_2O_4		ZnRh_2O_4	
	This study	GGA [54]	This study	GGA [54]
$B = B_V = B_R$	162.77	143.5	161.61	198.19
C_{11}	219.71	206.01	258.8	
C_{12}	134.34	112.30	113.00	
C_{44}	66.48	62.5	72.30	
G_V	56.96		73.54	
G_R	53.91		72.54	
G	55.44	55.7	73.04	
E	149.92		189.32	
B/G	2.93		2.23	
G/B	0.34		0.45	
σ	0.38		0.30	
A^Z	1.56		0.99	
A^U	0.28		0.07	

随后作者采用 **MedeA-VASP** 分析 CdRh_2O_4 和 ZnRh_2O_4 电子性质，电子态密度图见图 2。从图 2(a) CdRh_2O_4 可知，价带能量范围（-8.0—-7.0 eV）主要由 Cd 和 O 原子的 d 轨道和 p 轨道贡献；能量范围（1.75-5.02 eV）之间的导带，主要由 Rh、O 原子的 d 轨道及 p 轨道贡献，而 Cd 原子和 O 原子的 s 轨道贡献较少。从 2(b) ZnRh_2O_4 可知，能量范围在（-8.0—-2 eV）之间的价带主要由 Zn 和 Rh 原子的 d 轨道贡献，能量范围在（1.87—4.0eV）之间的导带主要是 Rh 原子 d 轨道、O 原子 p 轨道贡献及少量 O 原子 s 轨道贡献形成。

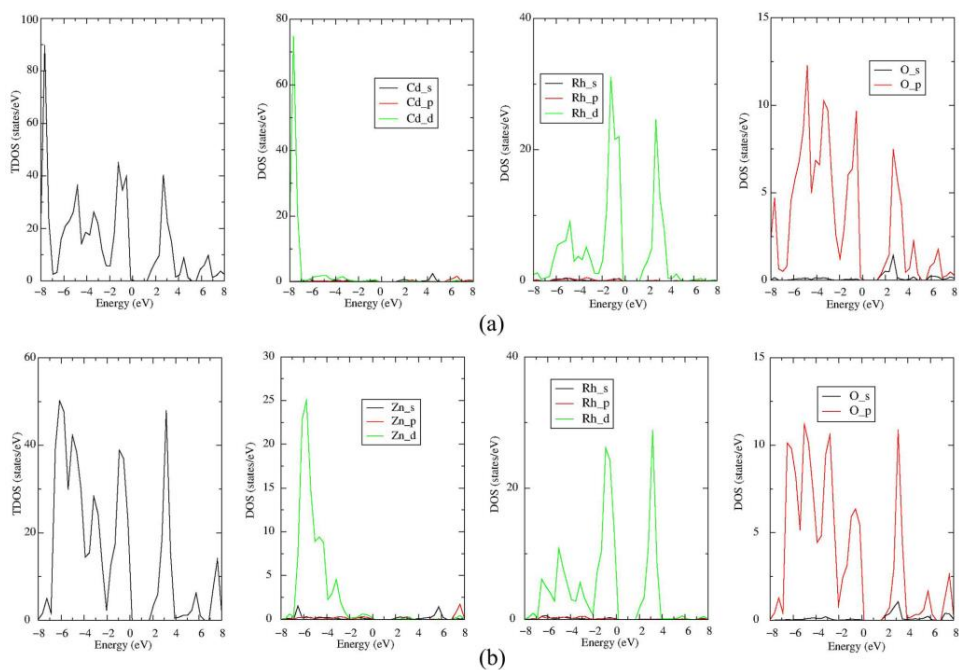


图 2 DOS 图: (a)CdRh₂O₄, (b)ZnRh₂O₄

3.3 声子性质

作者采用 **MedeA-Phonon** 模块研究了 CdRh₂O₄ 和 ZnRh₂O₄ 声子性质。表 3 列出了 G 点处声子频率，图 3 则是 CdRh₂O₄ 和 ZnRh₂O₄ 声子色散曲线及声子态密度。从图 3 中可知，在较低能量范围内，振动主要是 Cd(Zn)和 Rh 原子的振动引起，而 O 原子贡献可以忽略，在此范围内，随着频率增加，Cd(Zn)原子贡献减小，而 Rh 原子贡献增加。较高能量范围，振动主要是 O 原子振动引起，Rh 贡献较小，而 Cd(Zn)原子贡献可忽略不计。

表 3 CdRh₂O₄ 及 ZnRh₂O₄G 点处声子频率

Species	CdRh ₂ O ₄ This work	ZnRh ₂ O ₄ This work
T _{1u} (I)	0.578	0.829
T _{2g} (R)	3.500	5.021
T _{1u} (I)	4.074	5.182
T _{2u}	5.564	5.610
E _u	8.125	8.391
T _{1u} (I)	8.541	8.761
A _{2u}	10.601	11.057
E _u	14.036	14.596
T _{1g}	14.199	14.619
T _{2u}	14.314	14.745
E _g (R)	14.571	14.912
T _{2g} (R)	14.691	15.183
T _{1u} (I)	15.475	15.996
T _{2g} (R)	16.420	16.997
T _{1u} (I)	17.461	17.354
A _{2u}	17.985	18.108
A _{1g} (R)	18.046	18.387

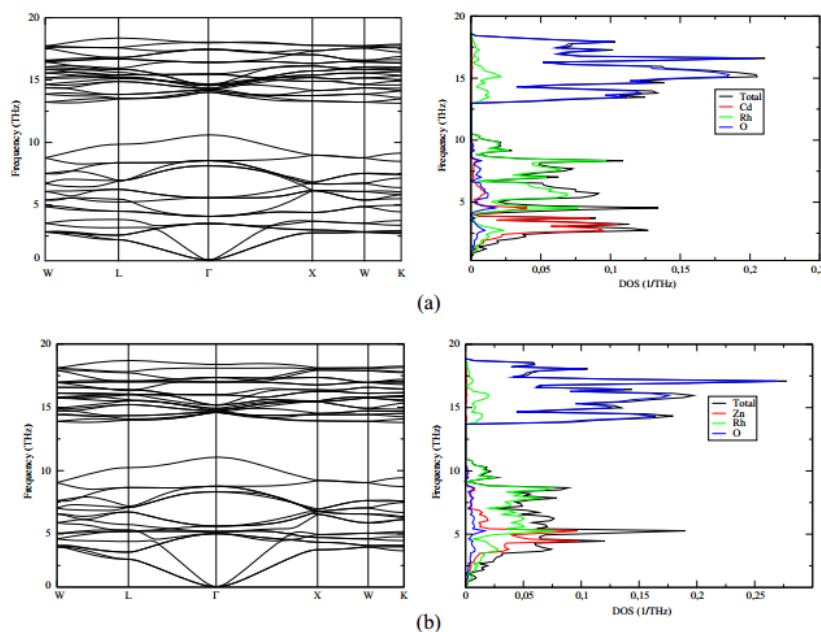


图3 声子色散曲线 (a)CdRh₂O₄, (b)ZnRh₂O₄

4. 总结与展望

本案例中, 作者通过第一性原理分析了尖晶石 MRh₂O₄(M=Cd、Zn)的结构稳定性, 并分析了两种尖晶石力学性质及声子振动性质。通过研究发现尖晶石 MRh₂O₄(M=Cd、Zn)具有半导体特性及延展性。尖晶石 MRh₂O₄(M=Cd、Zn)可成为未来 PECs 中潜在材料。本案例的研究具有非常重要的科学意义, 为日后进一步研究尖晶石材料打下了坚实的基础。

参考文献: (对应标准案例-52)

Ş. Uğur. et. al. *Study of structural, elastic, electronic, and vibrational properties of MRh₂O₄ (M = Cd and Zn) spinels: DFT-based calculations.* Journal of Molecular Modeling (2020) 26:140

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-Phonon
- MedeA-MT



MedeA 在半导体材料之光伏器件中的应用

Sc_xAl_{1-x}N /GaN 异质结能带对齐研究：设计基于 GaN 的功率和光电子设备

关键词： GaN，ScAlN，界面结构，能带性质，MedeA VASP，DFT

1. 案例背景

纤锌矿型 III 族氮化物半导体 GaN，InN 和 AlN 及其三元合金在固态照明，生物传感和高电子迁移率晶体管（HEMT）等领域取得了广泛应用。目前，GaN 与 III 族氮化物合金之间严重的晶格失配，会导致高位错密度并阻碍 GaN 基功率和光电设备的性能。本案例中，作者通过第一性原理研究了晶格匹配度高的 Sc_xAl_{1-x}N 合金与 GaN 形成的界面结构，并分析不同 Sc 含量下的导带和价带偏移。

2. 建模与性质计算

作者通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 数据库搜索 AlN 和 GaN 的晶胞结构。然后，采用 **Supercell Builder** 和 **Surface Builder** 分别创建 AlN 和 GaN 的块体和表面结构，采用 **Random Substitutions** 随机取代建模工具，通过在 AlN 块体和表面体系中随机选取任意个数的 Al 原子替代成 Sc 原子，构造出 x=0-0.25 范围的 Sc_xAl_{1-x}N 合金材料，如图 1，则为取代了两个 Sc 原子的 Sc_{0.125}Al_{0.875}N 块体和表面体系。Sc_xAl_{1-x}N/GaN 界面结构通过 **Interfaces Builder** 界面建模工具创建。最后，作者采用 **MedeA-VASP** 模块基于 DFT 对不同体系进行结构优化，静电势和能带性质计算。

3. 结果分析

为了能够准确计算异质界面的异质结价带偏移(VBO)，作者采用了 potential lineup 方法，VBO 即为各体系的能带结构项 (ΔE_v) 和静电项 (ΔV) 之和。

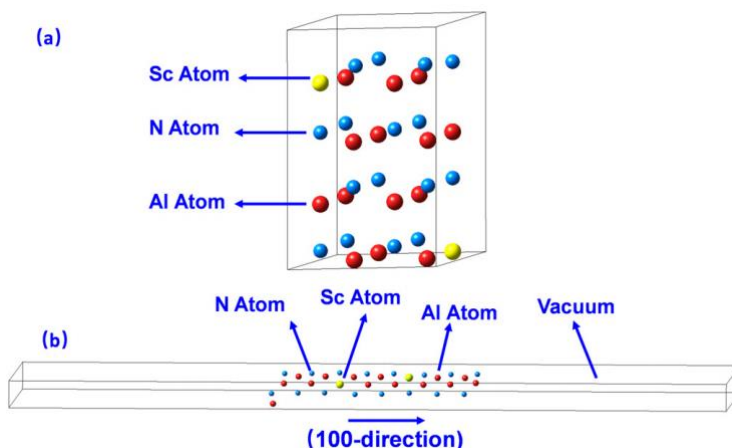


图 1 (a) $\text{Sc}_{0.125}\text{Al}_{0.875}\text{N}$ 合金超晶胞，其中包括 2 个 Sc 原子，14 个 Al 原子和 16 个 N 原子。(b) $\text{Sc}_{0.125}\text{Al}_{0.875}\text{N}$ 合金表面结构，由 32 个原子和一个真空区域组成

作者先采用 **MedeA-VASP** 模块对 $\text{Sc}_{0.125}\text{Al}_{0.875}\text{N}$ 和 GaN 的块体和表面体系进行结构优化，然后计算两种电子性质：Total local potential 和 band structure，通过 **MedeA-Analysis** 进行可视化结果分析。图 2 即为 $\text{Sc}_{0.125}\text{Al}_{0.875}\text{N}$ 和 GaN 板层体系的静电势平面平均值和宏观平均值，即可确定两种材料静电势宏观平均值之差 ΔV 。接着，通过对块体体系的计算，可得到静电势宏观平均值与价带顶之差，即为能带结构项 ΔE_v 。由此， $\text{Sc}_{0.125}\text{Al}_{0.875}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结的价带偏移值 (VBO) 为能带结构项 ΔE_v 和静电项 ΔV 之和。

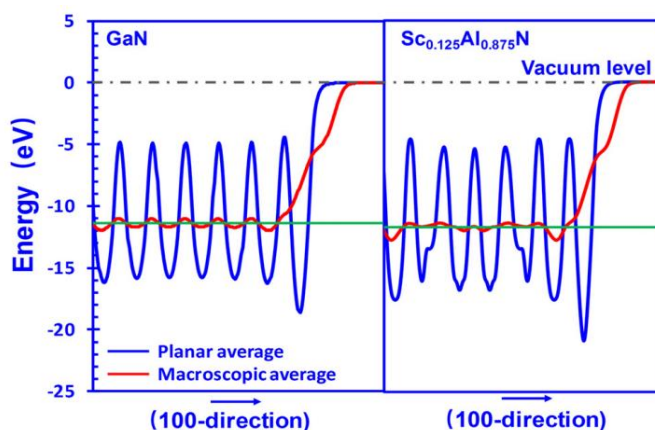


图 2 根据 DFT-LDA 函数计算， $\text{Sc}_{0.125}\text{Al}_{0.875}\text{N}$ 和 GaN 表面附近静电势的平面平均值（蓝线）和宏观平均值（红线）。真空能级（虚线）设置为 0 eV。 $\text{Sc}_{0.125}\text{Al}_{0.875}\text{N}$ 和 GaN 合金的宏观平均电势的平均值（实线绿线）

接着，作者计算了 Sc 含量范围为 0% 到 25% 的 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结价带偏移 (VBO)。其导带偏移 (CBO) 是通过在价带顶位置上直接加上 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 的实



验带隙而获得，从而避免通过 LDA 方法低估带隙。图 3 为 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结的导带和价带偏移随着 Sc 浓度 x 的变化。作者发现 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结具有 I 型能带对齐，且在 Sc 含量 $x=0\%$ 时， AlN/GaN 异质结的价带偏移为 0.77 eV，与之前报道的实验值 (0.8 eV) 很好地吻合。随 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 合金中 Sc 含量的增加，VBO 从 0.77 eV ($x=0\%$) 降低到 0.09 eV ($x=25\%$)，这表明可能在高 Sc 含量 ($> 25\%$) 时形成 II 型 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结。

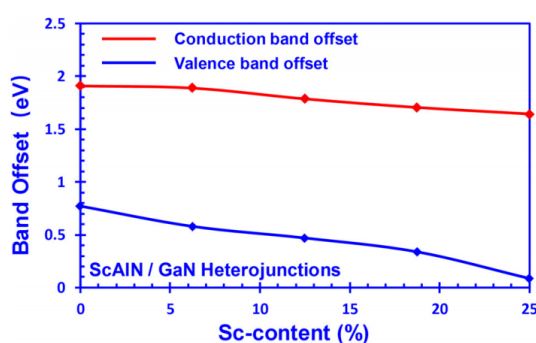


图 3 ScAlN/GaN 异质结中 Sc 含量范围为 0%至 25%时导带和价带偏移量

接着作者研究了晶格匹配度高的 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (Sc 含量 = 18.75%) 与 GaN 能带对齐，对掺杂 3 个 Sc 原子的 AlN 块体和表面体系进行计算。图 4 为 $\text{Sc}_{0.1875}\text{Al}_{0.8125}\text{N}$ 相对于 GaN 和 AlN 的能带对齐示意图。计算表明 $\text{Sc}_{0.1875}\text{Al}_{0.8125}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结为 I 型能带对准，且 $\text{CBO} = 1.74 \text{ eV}$ ， $\text{VBO} = 0.34 \text{ eV}$ 。

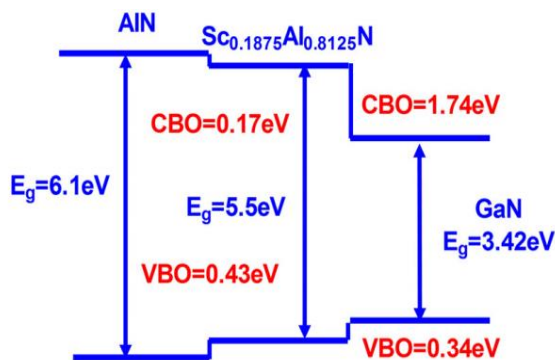


图 4 AlN， $\text{Sc}_{0.1875}\text{Al}_{0.8125}\text{N}$ 和 GaN 异质结的能带排列示意图

最后，作者计算了 $\text{AlN}/\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($x=0\%$ 到 25%) 异质结的相对 CBM 和 VBM 位置与 Sc 含量的关系，如图 5 所示。研究发现 $\text{AlN}/\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 异质结为 I 型能带



对齐。由于 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 合金具有较宽的带隙和较大的压电极化场，因此非常有必要去研究 $\text{AlN}/\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 异质结能带对准，从而应用于 AlN 基紫外光电功率器件。

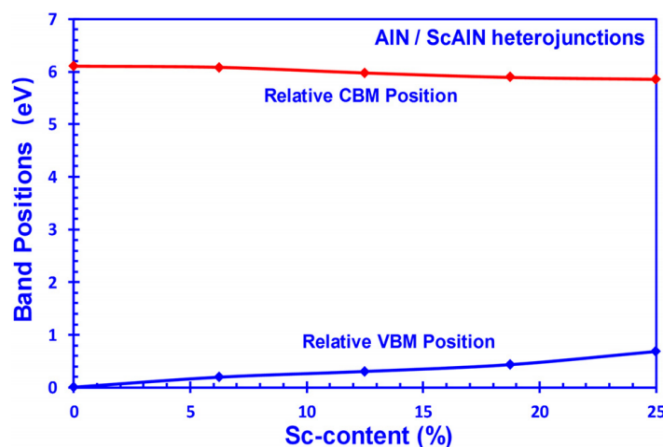


图 5 Sc 含量为 0%至 25%的 $\text{AlN}/\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 的 CBM 和 VBM 相对位置

4. 总结

作者利用 **MedeA-VASP** 基于 DFT 理论研究了合金 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结的能带性质。与目前研究较多的 $\text{Al}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结 (CBO = 0.68 eV, VBO = 0.29 eV) 相比, $\text{Sc}_{0.1875}\text{Al}_{0.8125}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结具有更大的 CBO, 具有更好的电子限制效应, 有望基于此异质结来设计高功率 HEMT。而且由晶格匹配的 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 做中间层也能为 InGaN/GaN 多量子阱提供更好的电子限制, 从而提高辐射效率。通过理论研究 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结的能带对齐方式后, 便可以设计出 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构, 用来改善基于 GaN 激光器, LED 和功率电子器件的性能。

参考文献: (对应标准案例-61)

Hanlin Fu, Justin C. Goodrich, and Nelson Tansu, Band alignment of ScAlN/GaN heterojunction, Appl. Phys. Lett., 2020, 117: 231105

使用 MedeA 模块:

- MedeA-InfoMaticA
- MedeA-VASP
- MedeA-Interfaces Builder



MedeA 在半导体材料之光伏领域中的应用

钙钛矿界面相互作用和性质的第一性原理研究

关键词： 钙钛矿，电子结构，界面， MedeA VASP

1. 案例背景

有机卤化物钙钛矿由于其独特的性质已成为光伏领域中极具吸引力的材料。尽管功率转换效率（PCE）已取得了很大的进步，但钙钛矿太阳能电池（PSC）在实际操作条件下易受外场（例如水分，热量，光或电场）的影响，导致材料不稳定，并对 PSC 的商业化构成了挑战。本案例研究中，采用密度泛函理论（DFT）计算阐明钙钛矿及其含铅氧化物钝化层之间的界面相互作用和性质。理论研究表明引入含铅氧化物可有效保护 MAPbI₃，从而提高钙钛矿光伏器件效率和稳定性。

2. 建模与性质计算

作者通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 搜索晶体结构。其中，MAPbI₃是具有 I4cm 空间群的四方钙钛矿结构，PbSO₄和 PbCO₃属于正交 Pnma 空间群对称性结构。之后，利用 **Surfaces Builder** 创建 MAPbI₃ (001) 表面和含铅氧化物的 (101) 表面。沿 c 轴，钙钛矿表面具有 MA-和 PbI₂端，而含铅氧化物表面具有 PbO-和 SO-（或 CO-）端。为了形成晶格匹配和有效的异质结，晶格失配要求相对较小，因此作者研究了钙钛矿和含铅氧化物表面的所有可能组合，采用 **Interface Builder** 创建了界面结构。DFT 计算采用 **MedeA VASP** 模块，考虑了 DFT-D3 色散校正、偶极校正。此外，还采用考虑自旋轨道耦合（SOC）效应的 HSE06 杂化泛函，以准确描述电子和光学特性。

3. 结果分析

3.1 结构及稳定性



为了探索表面的能量稳定性，计算 MAPbI_3 、 PbSO_4 和 PbCO_3 表面在不同原子端面的表面能，表面能根据以下公式表示：

$$E_{\text{perovskite surface}} = [E_{\text{cleavage}} + E_{\text{relax}}] / 2A, \quad (1)$$

$$E_{\text{lead oxy salt surface}} = [E_{\text{slab}} - (N_{\text{slab}}/N_{\text{bulk}})E_{\text{bulk}}] / 2A, \quad (2)$$

E_{surface} 为小的正值表示稳定的表面结构。对于钙钛矿的不同表面终端，MAI 端比 PbI_2 端具有热力学相对更稳定性。对于铅盐，与 PbO 端相比，SO 端的 E_{surface} 较小。而 PbO 端和 CO 端之间的能量差很小。

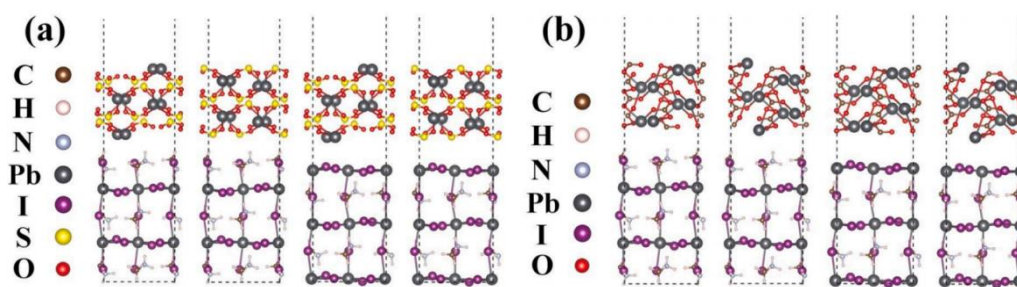


图 1 (a) $\text{PbSO}_4/\text{MAPbI}_3$ 和 (b) $\text{PbCO}_3/\text{MAPbI}_3$ 界面结构

钙钛矿结构包含五个交替的 MAI 和 PbI_2 层，含铅氧化物在垂直方向上包含两个重复单元。图 1 (a) 和 (b) 分别显示了四种类型的 $\text{PbSO}_4/\text{MAPbI}_3$ 和 $\text{PbCO}_3/\text{MAPbI}_3$ 界面结构侧视图。为了确定层间相互作用，计算结合能：

$$E_{\text{binding}} = [E_{\text{l}} + E_{\text{p}} - E_{\text{total}}] / A, \quad (3)$$

其中 E_{binding} 为正值表示相互作用牢固且稳定。 $\text{PbSO}_4/\text{MAPbI}_3$ 的结合强度高于 $\text{PbCO}_3/\text{MAPbI}_3$ ，意味更强的载流子注入能力。强烈的界面相互作用可以有效地增加价带偏移 (VBO) 和导带偏移 (CBO)，这有利于电荷-空穴分离。 $\text{PbSO}_4/\text{PbI}_2$ 和 $\text{PbCO}_3/\text{PbI}_2$ 的结合大于 PbSO_4/MAI 和 PbCO_3/MAI 的结合。因此，在随后的研究中将选择具有最高结合能的界面。

3.2 性质分析

作者利用 **MedeA VASP** 计算并分析了态密度 (DOS)，如图 2 所示。由 HSE06 泛函计算可知四方 MAPbI_3 和 PbSO_4 的带隙为 1.25 eV 和 5 eV。在费米能级附近，



有机 MA^+ 阳离子对 VBM 和 CBM 的贡献很小。DOS 图表明光电子从 I 5p 转移到 Pb 6p 空轨道。I 原子成为光孔位点, 并且 Pb 原子代替 I 原子而存储光激发电子。 MAPbI_3 作为插入在钙钛矿和电子传输层之间的中间钝化层, 钙钛矿和含铅氧化物之间 Pb 6p 轨道的能量差决定了界面的电荷转移能力。界面处轨道杂化强烈影响电子性质和稳定性, 这是光吸收的关键因素。

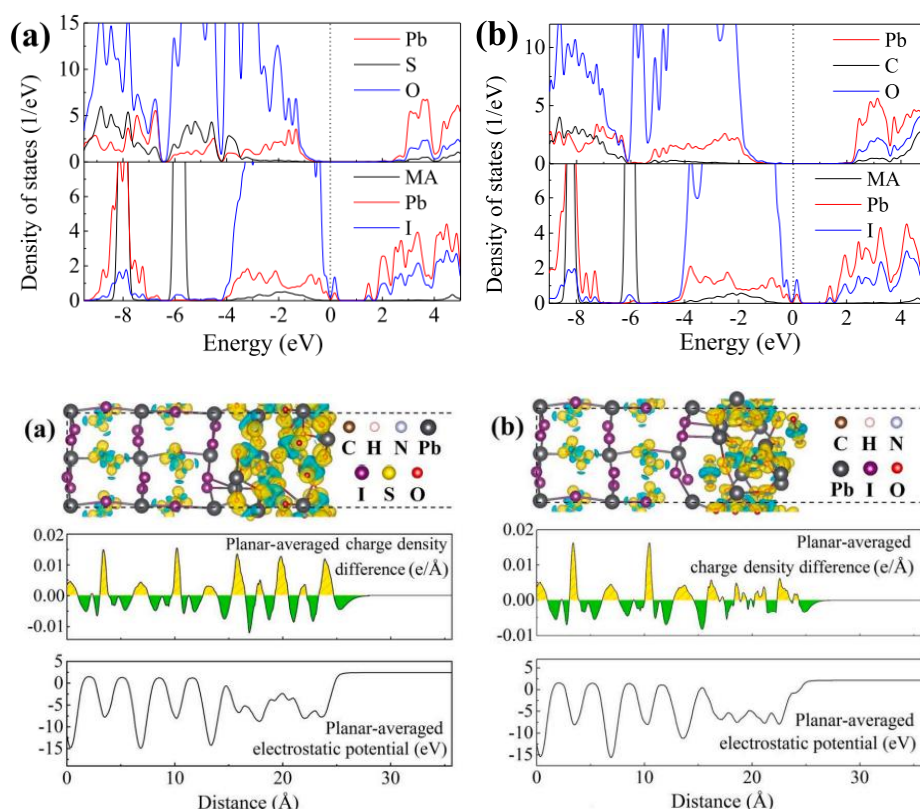


图 2 (a) $\text{PbSO}_4/\text{MAPbI}_3$ 和 (b) $\text{PbCO}_3/\text{MAPbI}_3$ 界面结构的 DOS、差分电荷、静电势图

为了阐明含铅氧化物和钙钛矿之间的轨道杂化, 还分析了电荷密度差, 静电势和 Bader 电荷, 界面处的电荷转移情况, 如图 2。异质界面体系中存在固有的内建电场, 一旦形成异质界面, 电荷转移就会在界面上发生, 以保持一致的费米能级。因此, 界面周围的电荷重新分布会对电导率产生重要影响。作者分别计算了 3D 电荷密度等值面、平面平均电荷密度差和平面平均静电势。计算表明界面区域中 $\text{PbSO}_4/\text{MAPbI}_3$ 的电势低于 $\text{PbCO}_3/\text{MAPbI}_3$ 的电势水平, 可以促进界面区



域处的电子转移和累积。PbSO₄/MAPbI₃ 具有更高的结合能和更强的电子传输能力，因此 PbSO₄比 PbCO₃更有效地从钙钛矿中提取电子。

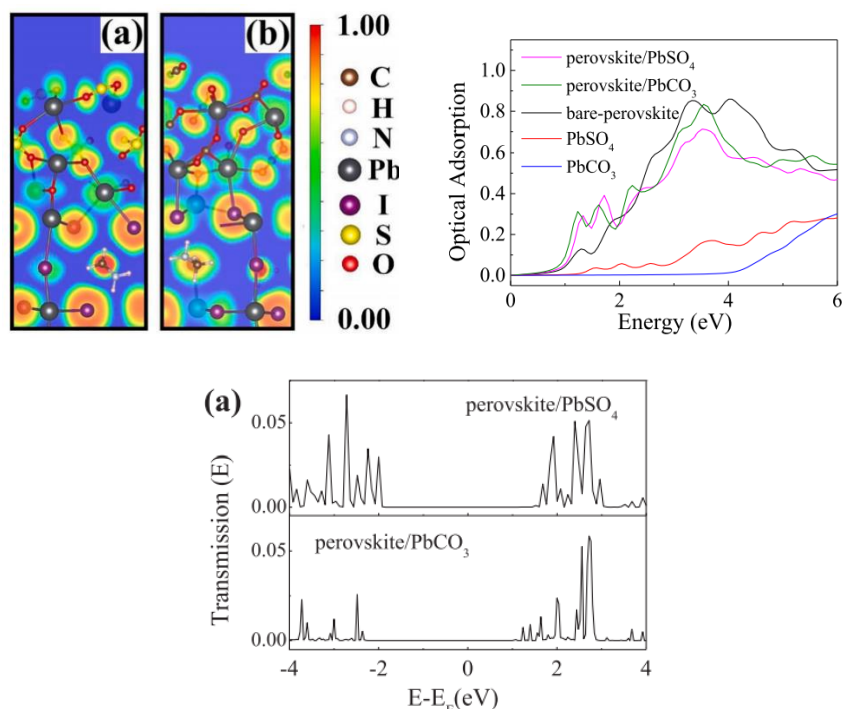


图 3 电子局域函数 (ELF)、吸收光谱、透射光谱

作者结合电子局域函数 (ELF) 讨论 PbSO₄/MAPbI₃ 和 PbCO₃/MAPbI₃ 界面原子的排列和键的性质，如图 3。ELF 值大 (小) 表示电子局部化 (离域化)。研究表明含铅氧化物的 O 原子与 MAPbI₃ 的 Pb 原子牢固结合，这种界面相互作用并未导致 MAPbI₃ 中 Pb⁻¹ 键的分解。在含铅氧化物包裹的 PSC 情况下，在外部环境中 Pb 原子与氧原子之间形成 Pb-O 键，从而防止了氧原子取代 I 原子。此外，Pb-O 键还可以保护钙钛矿的 Pb 原子免受水和氧气的氧化，与裸露的钙钛矿相比，钝化效果得到改善。解释了 PSC 中形成含铅氧化物层可以稳定高 PCE 的内在原因。

PSC 高效率主要取决于其在整个可见光范围内大的吸收系数。为了评估含铅氧化物钝化层对光学性能的影响，分析了 MAPbI₃, PbSO₄, PbCO₃, PbSO₄/MAPbI₃ 和 PbCO₃/MAPbI₃ 的吸收光谱，如图 3。较大的吸收系数表明在相应的光能量范



围内更容易捕获光子，这有利于产生激发的电子-空穴对。与裸露的 MAPbI_3 表面相比，含铅氧化物 MAPbI_3 显示出轻微吸收强度降低，这可能是由于含铅氧化物的 MAPbI_3 存在结构变形。在实际应用中，裸钙钛矿比钝化钙钛矿更易受潮。相比之下，含铅氧化物层可有效保护钙钛矿表面结构分解，并防止吸收系数进一步降低。

4 . 总结

作者利用 **MedeA-VASP** 模块，通过 DFT 计算系统地研究了含铅氧化物与 MAPbI_3 钙钛矿之间的界面相互作用。在界面处具有强轨道杂化，与电子空穴激发，界面重构，电子再分布和稳定性增强有关。作者研究表明，由于在界面区域周围形成了 Pb-O 键，含铅氧化物钝化层会降低缺陷密度并提高电荷提取效率，有效保护 MAPbI_3 发生结构分解。此外，与 PbCO_3 相比， PbSO_4 钝化层具有更高的界面稳定性和更强的电子传输能力。因此， PbSO_4 可以被认为是含铅盐钝化层的更好选择。

参考文献：（对应标准案例-66）

Yao Guo, et al., Computational Materials Science 187 (2021) 110081

使用 MedeA 模块：

- MedeA-Environment
- MedeA-Interface Builder
- MedeA-VASP



MedeA 在磁性半导体材料中的应用

金红石二氧化钛于 4 MeV Ar⁵⁺ 室温辐照下铁磁性的研究

1. 研究背景

过渡金属氧化物由于具有较宽的带隙而呈现出一定的半导体特性。典型的半导体材料有 ZnO 和 TiO₂，其中，TiO₂ 由于其无毒、环保等特点应用十分广泛。在近几年，更发现它在光电领域和磁电领域中也都有很好的应用前景。室温下，TiO₂ 材料会产生铁磁现象，但铁磁现象的产生机理目前仍然不清楚。此篇文献中，结合实验和理论研究了高能粒子辐照下金红石二氧化钛的铁磁性质。

高能氩离子辐照是一个在块体材料中产成缺陷的有效实验手段。本案例中，作者采用 4 MeV Ar 离子辐照手段构造了具有缺陷的 TiO₂，并发现具有铁磁性。然而仅通过实验手段，不能从电子结构的角度来理解晶格位缺陷产生磁化现象的机理。因此，作者首先构建了 2 × 2 × 2 金红石 TiO₂ 超晶胞，并创建了具有 O 空穴(V_O)和 Ti 空穴(V_{Ti})的超晶胞结构(MedeA 软件中的 Supercell Builder 可以创建)；然后对金红石 TiO₂ 晶体各种体系的几何结构、电子结构和磁性进行了全面完整的第一性原理计算分析(MedeA 中的 VASP 模块可以实现)。

2. 实验结果

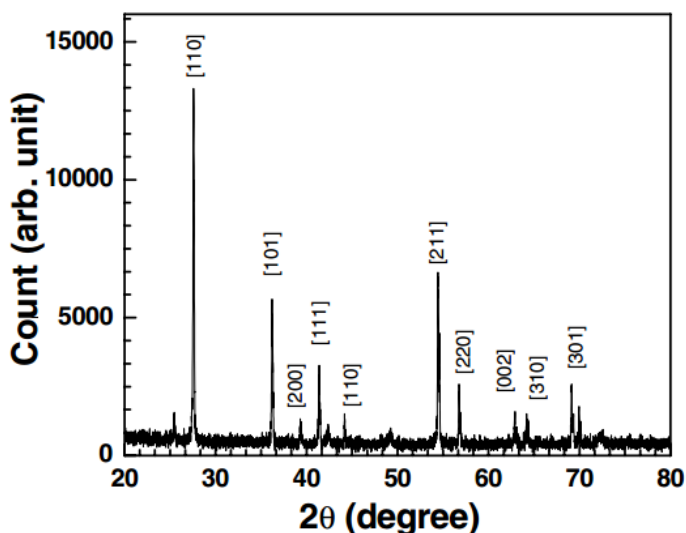


图 1 金红石 TiO₂ 样品 XRD 谱图

从图 1 可知，根据 XRD 谱图的主峰分析，可以确定其主要晶相结构为金红石。图 2 表明，在室温 4 MeV 条件下，Ar 离子在 TiO₂ 表面的溅射深度为 2.48 μm。从 S_e 电子能量损失和 S_n 原子核的能量损失来看，TiO₂ 表面存在着分离状态的表面缺陷和聚集状态的表面缺陷。其相对应的缺陷分布见图 2 的插图。相对来说，样品表面 V_O 的状态比较聚集。

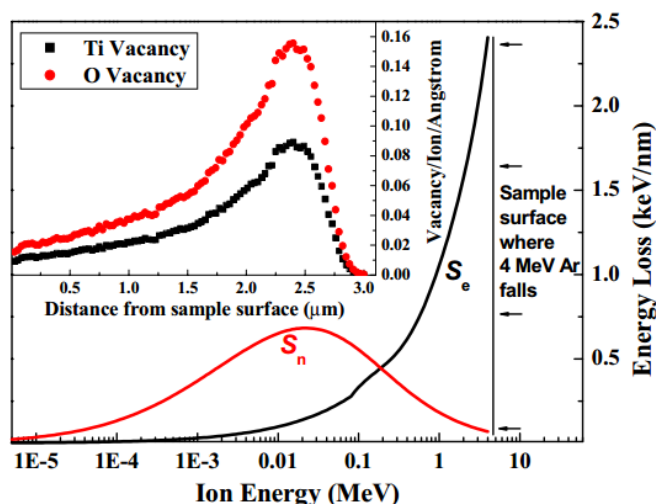


图2 4 MeV 室温下, Ar 离子在 TiO_2 表面溅射后的结构缺陷分布以及能量损失

图3显示了室温 Ar 辐照下 TiO_2 样品的磁化强度 M 同磁场强度 H 的关系, 可以明显看到室温下金红石 TiO_2 的磁滞回路现象以及非辐照下表现出的反铁磁性质 (灰色)。金红石 TiO_2 经过辐照后, 表面电阻有了明显的减小, 并且样品颜色由白色变为黑色。引起这种变化与 TiO_2 体系中带电氧空穴的形成密切相关, 尤其是出现低电阻和反铁磁现象。

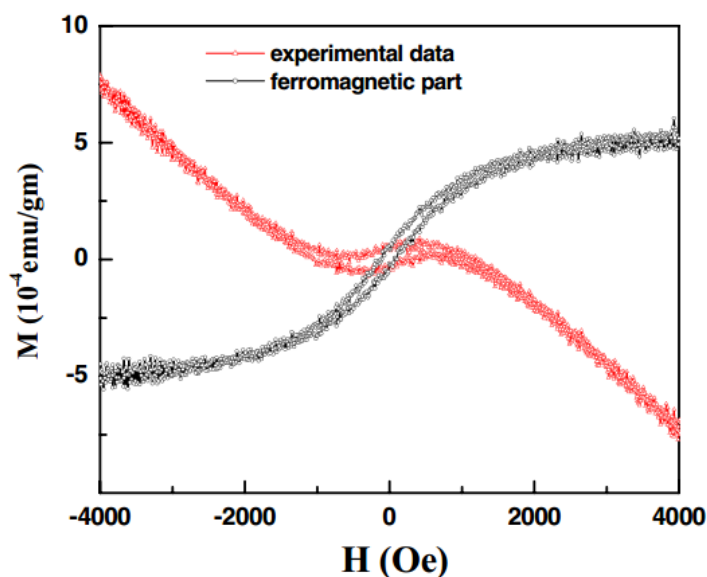


图3 Ar 辐照的 TiO_2 室温下磁滞回路曲线

3. 计算结果

以上实验结果发现由高能离子辐照法制备的 TiO_2 材料, 存在一定量的 Ti 空穴和 O 空穴, 而且发现具有明显的反铁磁现象。为了从理论角度更好地理解这一现象, 作者采用密度泛函理论 (DFT) 计算了金红石相纯 TiO_2 , 含 Ti 空穴以及含 O 空穴 TiO_2 的能带结构和含自旋的电子态密度, 考察缺陷对于 TiO_2 材料的磁性影响。作者采用 **MedeA-VASP** 模块, 首先确定了具有缺陷的 TiO_2 材料的缺陷形成能, 然后针对各种体系计算其电子结构。



表 1 纯 TiO_2 , Ti 空穴 (V_{Ti}) 以及 O 空穴 (V_{O}) 的 DFT 相关计算参数

System	Defect formation energy (eV)	Bond length ($\text{\AA}$)	Magnetic moment (μ_{B})	Γ point band gap (eV)
Pristine	0.0	1.952	0.0	1.8055
V_{Ti}	20.49	1.842	2.276	1.9176
V_{O}	8.51	1.884	1.412	1.9371

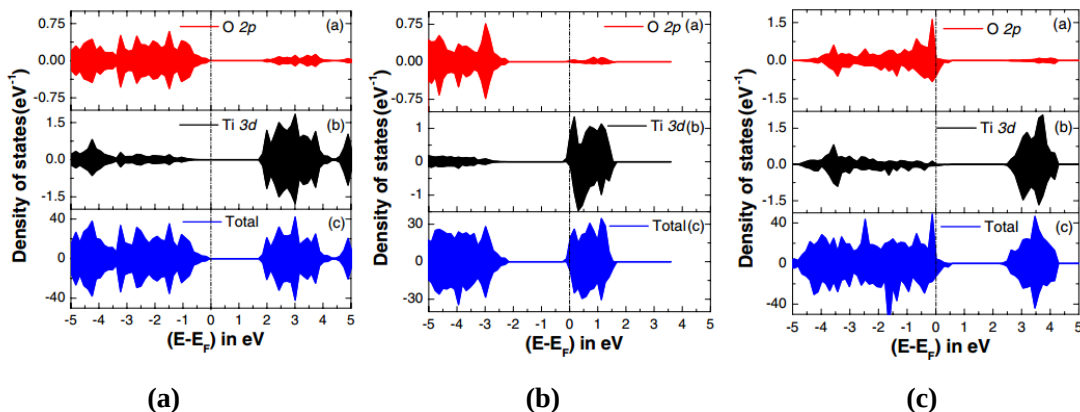


图 4 纯 TiO_2 ($\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$) (a) 以及 O 缺陷 ($\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}$) (b), Ti 缺陷 ($\text{Ti}_{15}\text{O}_{32}$) (c) 体系的自旋态密度

表一列出了纯 TiO_2 体系以及 V_{O} , V_{Ti} 体系的缺陷形成能、磁矩和带隙宽度。图 4 展示了这三类结构的自旋态密度。从图 4 (a) 中可以看到, 纯 TiO_2 相的自旋态密度是对称的, 因此该体系的磁矩为 0。然而, 当体系存在 V_{O} 或者 V_{Ti} 的情况时, 从图 4 (b) 和 (c) 上能够明显发现自旋态密度的非对称现象, 与表 1 中列出的磁矩相对应。

当体系中存在单个 O 缺陷时, 将会产生 2 个多余电子转移到相邻 Ti^{4+} 的 3d 空轨道上, 使得 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} , 因此反铁磁现象主要通过 Ti^{3+} 上的单个 3d 电子来体现, 见图 4 (b)。

当体系中存在单个 Ti 缺陷时, 相邻 O 原子的 2p 电子将表现出一定的磁化特性, 并与临近的 Ti 原子上的 3d 电子有小部分重叠, 见图 4 (c)。经过 MedeA-VASP 计算, V_{O} 和 V_{Ti} 的磁矩分别为 $1.412\mu_{\text{B}}$ 和 $2.276\mu_{\text{B}}$ 。

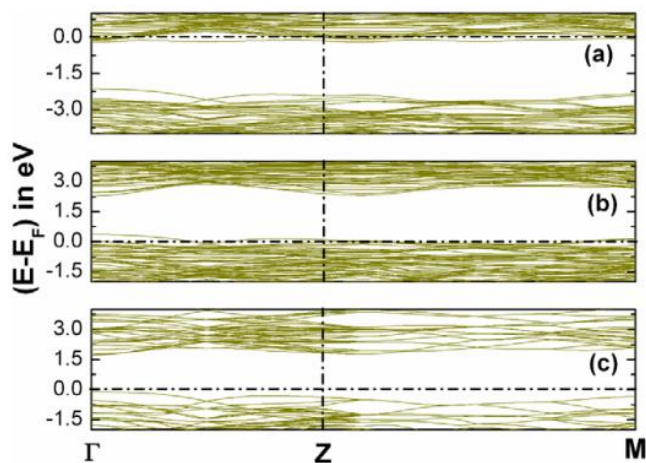


图 5 纯 TiO_2 ($\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$) (a) 以及 Ti 缺陷 ($\text{Ti}_{15}\text{O}_{32}$) (b), O 缺陷 ($\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}$) (c) 体系的能带结构。0 eV 为费米能级。



图 5 展示了这三种结构的能带图，相关的带隙宽度见表 1。其中， V_{Ti} 结构表现出了 p-型半导体的特性，其费米能级偏移到了价带的位置。而 V_O 结构则表现出了 n-型半导体的特性，其费米能级与 V_{Ti} 结构相比出现了向上偏移的现象，主要由于 O 空穴体系的多余电子与 Ti 原子的 3d 电子存在非键作用。

4. 结论

在本案例中，作者通过实验结合 DFT 计算对金红石 TiO_2 材料的磁性进行了系统研究，得出结论 O 空穴和 Ti 空穴都能使 TiO_2 成为铁磁材料。然而，实验发现 TiO_2 材料中 O 空穴的比例远远大于 Ti 空穴（与 MedeA-VASP 对缺陷形成能的计算结果一致），并能有效降低表面电阻。值得注意的是，高能 Ar 离子辐照方法能够有效地稳定住 TiO_2 材料中的 O 空穴。综上所述，O 空穴在 TiO_2 形成 n 型半导体的过程中起到举足轻重的作用。因此，通过实验结合理论计算手段，半导体磁性材料的研究将会有更广阔的应用前景，并且 MedeA 的友好界面能够为实验科学家提供更加直观简便的解决方案。

参考文献：（对应标准案例-6）

D Sanyal, Mahuya Chakrabarti, P Nath, A Sarkar, D Bhowmich and A chakrabarti. Room temperature ferromagnetic ordering in 4 MeV Ar^{5+} irradiated TiO_2 . Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47: 025001

使用 MedeA 模块：

- Welcome MedeA Bundle
- MedeA-VASP



MedeA 在磁性半导体材料中的应用

氢辐射 SiC 磁性研究

1. 研究背景

目前，磁性材料不仅局限于含 Fe 和 Co 原子的材料，在很多存在缺陷的氧化物、氮化物、碳化物中也观察到了磁性。SiC 在聚变和裂变反应堆中是一种很有前景的材料。SiC 被氢辐射之后会产生不同类型的缺陷，简单的缺陷包括 Si、C 空穴，Si 和 C 间隙，Si 和 C 反向位点等。研究发现，用 H 持续辐射 SiC，SiC 中缺陷数目会随之增加，其中一些缺陷是磁性缺陷。缺陷的相互作用是复杂的，它们之间的相互作用可能会改变缺陷特征。此篇文献由 MedeA 客户北京师范大学的程伟老师发表，在本案例中，作者通过第一性原理，采用 **MedeA-VASP** 模块系统地研究了 SiC 含不同氢诱导缺陷体系的磁性。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中 **InfoMaticA** 搜索了 SiC 结构，然后采用 **Supercell Builder** 创建了 SiC 超晶胞，随后创建了不同类型 H 插入的 SiC 结构。接着，作者采用 **MedeA-VASP** 模块对不同体系进行了几何结构及电子结构的计算（GGA 泛函，460 eV 截断能）。

3. 结果与讨论

3.1 几何性质

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对 SiC 进行结构优化。图 1，H 原子在 SiC 晶胞 A、B、D 三处插入。对于单个 H 原子的插入结构经过优化后，C 和 Si 原子向相反方向移动，一个 C-Si 键断开，形成一个 C-H 键，这种氢诱导缺陷结构最稳定。图 1(b)-(f)结构均在 $\text{Si}_{96}\text{C}_{96}$ 中插入一个 H_2 分子，图 1(b)-(d)经过优化后，这三种结构均没有磁性。图 1(e)和(f)这两种结构均有磁性。

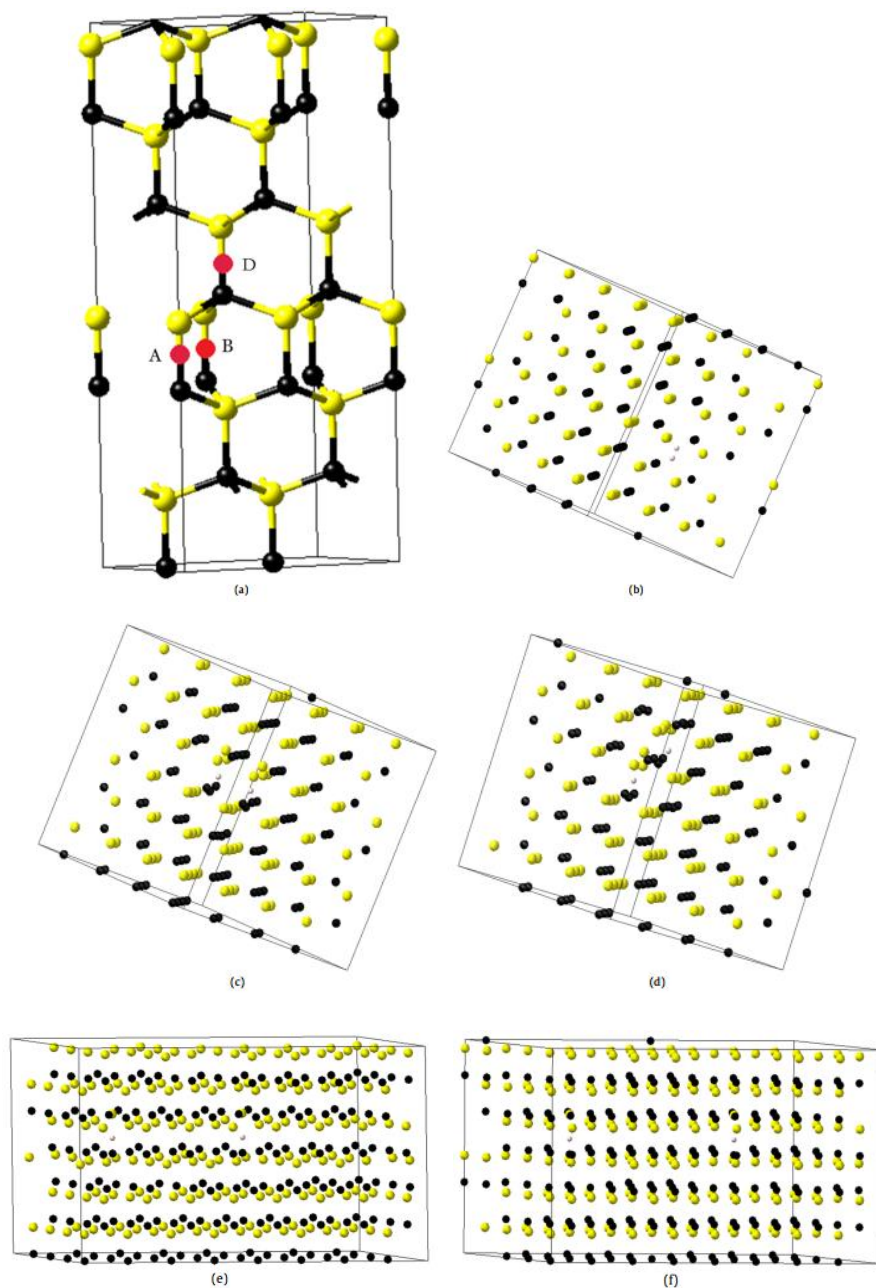


图1 SiC 中 H 诱导缺陷模型。(a)黑球代表 C 原子，黄球代表 Si 原子，红球 A、B、D 代表 H 原子可能插入的位置；两个 H 原子距离分别是 0.0762 nm (b), 0.276 nm (c), 0.352 nm (d), 0.930 nm (e)及 1.238 nm (f)。

3.2 电子结构

作者采用 **MedeA-VASP** 计算了 H 插入到 SiC 不同位置结构的态密度 (DOS) 和能带结构，如图 2。图 2(a)为 $\text{HSi}_{48}\text{C}_{48}$ 能带结构，没有考虑自旋极化，结果发现杂质能带处于导带最低处下方约 0.2 eV。图 2(b)为考虑自旋极化的 $\text{HSi}_{48}\text{C}_{48}$ 能带结构，杂质能带分裂成两个能级，一个位于费米能级下方，一个位于上方。计算结果表明孤立 H 缺陷是一个磁性缺陷，磁距为 $1 \mu\text{B}$ 。随后作者又计算了 $\text{HSi}_{48}\text{C}_{48}$ 的 DOS，见图 2(c)，费米能级处的最高峰可以解释磁性的来源。

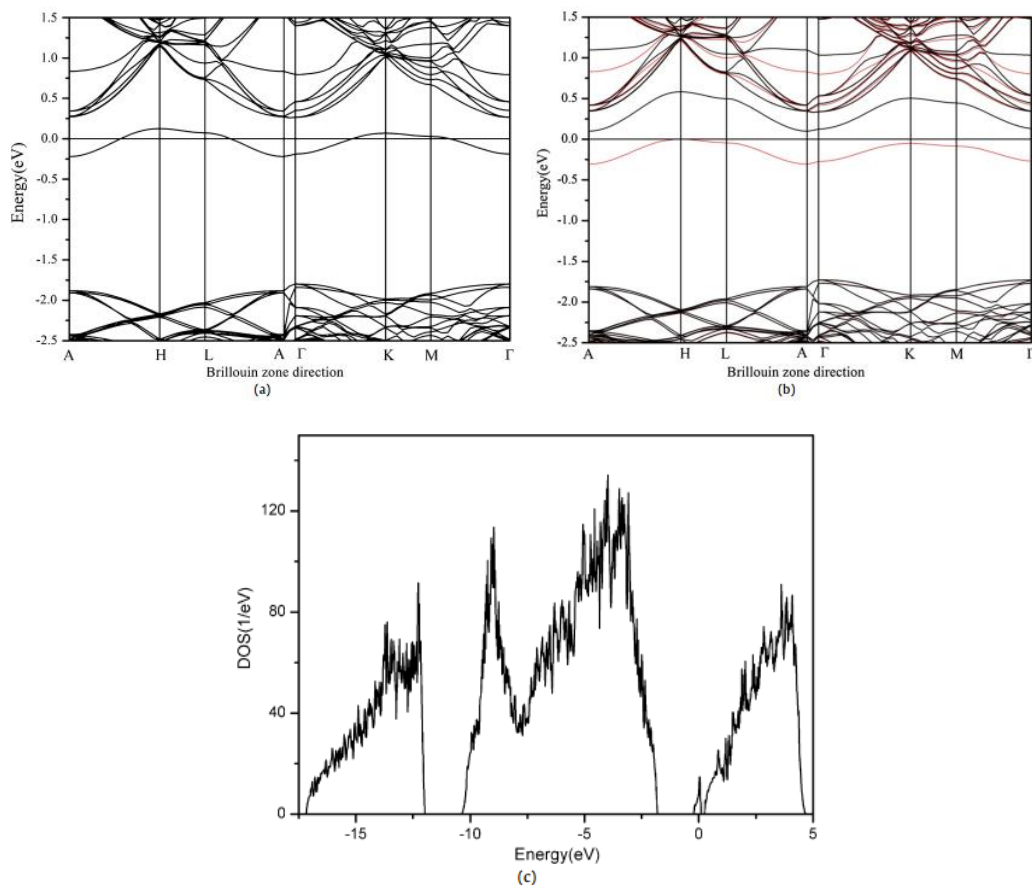


图2 SiC 中有 1 个 H 诱导缺陷结构: (a)未考虑自旋极化的能带结构, (b) 考虑自旋极化的能带结构, (c) DOS 图。

作者又研究了 SiC 中含 1 个 H 诱导缺陷的电荷密度, 图 3 给出了此体系的自旋密度图。自旋电荷密度主要局域在缺陷周围, 直径约是 0.930 nm。作者发现如果 2 个 H 诱导缺陷距离在 0.930 nm 之内, 它们的自旋电子将会重叠并相互作用。

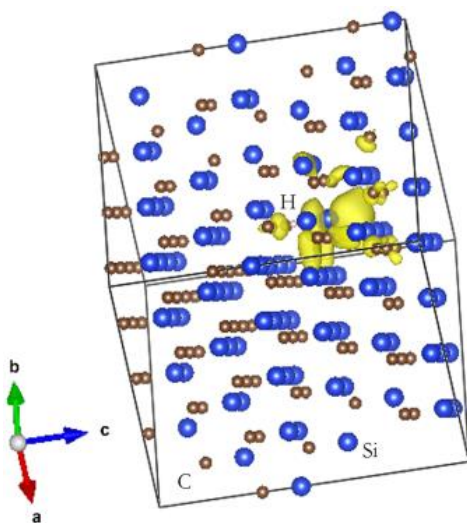


图3 SiC 中含一个 H 诱导缺陷结构的自旋密度图($0.008 \text{ eV}/\text{\AA}^3$)。每个缺陷周围等值面直径约是 0.930 nm。Si 原子是蓝色, C 原子是棕色, H 原子是灰色。



图 4(a)为考虑自旋极化后的 $\text{H}_2\text{Si}_{96}\text{C}_{96}$ 能带结构，与图 2(b)相似，这说明 2 个 H 缺陷和 1 个 H 缺陷对 SiC 的影响不大。图中显示自旋向上和自旋向下缺陷状态相同，磁距抵消。图 4(b)， $\text{H}_2\text{Si}_{96}\text{C}_{96}$ （2 个 H 间隔 1.238 nm）有 4 个能带：2 个处于费米能级下方，另外 2 个位于上方。此结构有磁性，磁距为 $2 \mu_B$ 。研究发现，2 个 H 缺陷（距离为 1.238 nm）之间的相互作用很弱。

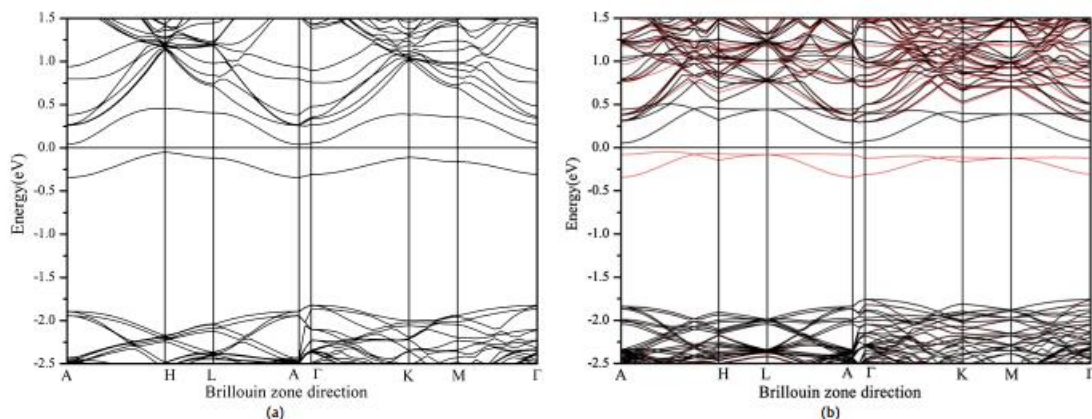


图 4 含 2 个 H 诱导缺陷 SiC 能带结构，(a) 2 个 H 距离最近 (b) 2 个 H 距离最远。

4. 总结与展望

本案例中，作者利用 **MedeA-VASP** 模块，研究了 SiC 不同 H 诱导缺陷的几何性质和电子性质。研究发现，SiC 中两个 H 原子距离大于 0.930 nm，磁距可能会出现。在 0.930 nm 分界处，含两个 H 缺陷的 SiC 结构是相对稳定的。本案例的工作有助于我们更好的理解 SiC 的性质，为我们日后对碳化物材料深层次研究做出了莫大贡献。

参考文献：（对应标准案例-24）

Wei Cheng, Min-Ju Ying, Feng-Shou Zhang, Hong-Yu Zhou. Magnetism of hydrogen-irradiated silicon carbide. Physics Letters A.378 (2014) 1897-1902.

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP



MedeA 在稀磁半导体材料中的应用

室温下 N 掺杂对 In_2O_3 铁磁性及正负磁矩的影响

1. 研究背景

稀磁半导体 (DMS) 由于其物理特性及在自旋新型设备中潜在应用, 吸引了大量的科学研究。尽管一些基于巨磁电阻效应的磁性设备已经被成功应用, 但 DMS 材料的发展对自旋电子学十分重要。掺杂过渡金属 (TM) 的 In_2O_3 , 由于其在光学、电子和磁性特性集成为单一材料收到广泛关注, 然而, 许多研究表明, 室温下过渡金属掺杂的 In_2O_3 铁磁性可能来自于磁性团簇析出或是氧化物二次磁性相。本案例中, 作者通过实验制备 In_2O_3 中掺杂 N 元素, 随后用第一性原理研究 N 掺杂 In_2O_3 结构的光学、磁性和输运性质。

2. 建模与计算方法

作者为天津理工大学材料学院的安玉凯老师课题组, 其通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 In_2O_3 的立方型铁锰矿结构, 随后采用 **Supercell Builder** 创建了 In_2O_3 超晶胞。接着, 采用 **Substitutional Search** 创建了三种不同 N 掺杂 In_2O_3 结构: (1) 2 个 N 原子取代 In_2O_3 晶胞中最邻近的 2 个 O, 记作 2N-close; (2) 2 个 N 原子取代最远的 2 个 O, 记作 2N-far; (3) 2 个 N 原子取代最邻近的 2 个 O 和 1 个氧空穴 (Vo), 记作 Vo-2N-close。

作者采用 **MedeA-VASP** 模块中对不同体系进行结构优化; 随后计算了 N 掺杂 In_2O_3 不同结构的电子、磁学等性质。

3. 结果与讨论

3.1 不同 N 掺杂 In_2O_3 结构形成能

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对 N 掺杂 In_2O_3 的 2N-close、2N-far、Vo-2N-close 结构优化, 并通过下面公式计算不同结构形成能, 具体能量见表 1。从表 1 中可以看到, 在 In-rich 和 O-rich 环境中, 2N-close 结构形成能最低, 说明在 In_2O_3 晶格中 2 个 N 原子取代最邻近的 O 原子是有利的。随后作者也考察了不同结构的铁磁及反铁磁结构及能量, 其磁化能量差 $\Delta E_{\text{AFM-FM}}$ 对于不同结构 1-3 分别是 63.5、0.81 和 1.3 meV, 说明三种结构的基态磁序均为铁磁。

结构 1 和 2 使用公式 (1):

$$E_f = E_1(\text{dpoed}) - E(\text{pure}) - 2\mu_N + 2\mu_O \quad (1)$$

结构 3 使用公式 (2):

$$E_f = E_2(\text{dpoed}) - E(\text{pure}) - 2\mu_N + 3\mu_O \quad (2)$$



表 1 N 掺杂 In_2O_3 不同结构形成能

configuration	E_f (eV)	
	In-rich	O-rich
2N-close	14.15	10.84
2N-far	14.71	11.40
V_O -2N-close	17.01	12.05

3.2 不同 N 掺杂 In_2O_3 结构态密度、光谱分析

接着作者采用 **MedeA-VASP** 模块对不同 N 掺杂 In_2O_3 的结构进行态密度分析，见图 1。图 1(a)为 2N-close 结构，DOS 图显示 N 2p 轨道与 O 2p、In 5p 和 In 4d 均在费米能级 (E_F) 附近有明显重叠，同时在高于 E_F 处，约 0.16、0.55eV，形成两个 N 2p 空穴接收能级。N 掺杂会导致邻近原子在 E_F 附近能级分裂，形成 $\text{N1:p} - \text{In:d} - \text{N2:p}$ 耦合链，间接造成 2 个 N 原子之间的 FM 耦合。从图 1 (e) N 掺杂 In_2O_3 结构有较大的总磁矩，2.0 μB ，由自旋密度图可知 N 2p 轨道起主要作用。对于 2N-far 结构，N-N 耦合减弱（图 1 (b) 和 (f)），N 2p 空穴接受能级只剩下一个。对于 2N-close- V_O 结构，N 2p 空穴接受能级完全消失，总磁矩仅为 0.25 μB （图 1 (c) 和 (g)）。对于 2N-close-2 V_O 结构，总磁矩为 0 μB ，p-type 特征消失，显示为 n-type（图 1 (d)），与 2 at. % N-doped In_2O_3 膜的实验结果完全一致。

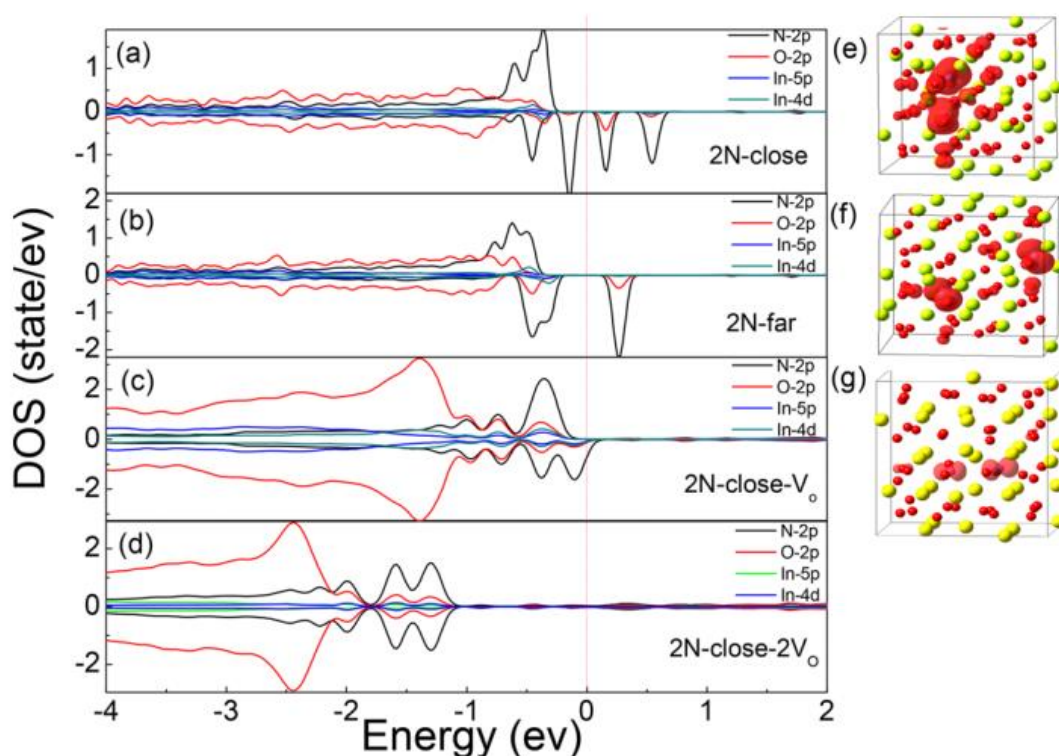


图 1 (a-d) 不同 N 掺杂 In_2O_3 结构 DOS 图及 (e-g) 对应的自旋密度图；黄色为 In、红色为 O、蓝色是 N 原子。



图 2 (a) 是 2 和 5 at.%N 掺杂 In_2O_3 结构的紫外可见光谱, 对于不同 N 掺杂 In_2O_3 结构显现清晰波形特点, 是由光干涉形成。对于吸收带向更高波长出现明显红移。光传输强度随着 N 掺杂而略有下降, 这可能是由于 N-诱导受体增强薄膜光散射的透明度造成的。图 2(b) 是不同 N 掺杂 In_2O_3 光带隙 E_g , 未掺杂 In_2O_3 结构带隙 E_g 是 3.66 eV, 增加 N 含量, E_g 从 3.66 减少至 3.35 eV, 表明在 In_2O_3 晶格中加入 N 离子对于调节 In_2O_3 带隙起着重要作用。

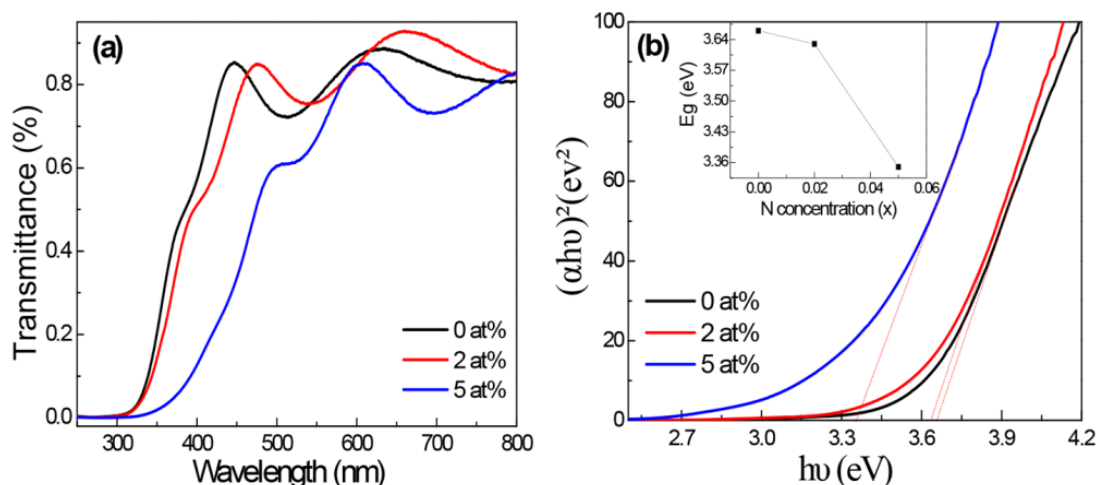


图 2 (a) 2 和 5 at.% N 掺杂 In_2O_3 结构紫外可见光谱; (b) 不同结构光带隙 E_g 。

4. 总结与展望

本案例中, 作者通过实验结合第一性原理的方法, 研究了不同 N 掺杂 In_2O_3 结构的光学、磁性和输运性质, 发现 In_2O_3 中掺杂 N 内在的铁磁性是由 N 2p 轨道中 p-p 相互作用引起的, 并造成较大的 Zeeman-split 效应, 抑制载流子跳跃从而形成正磁电阻。本案例的研究具有非常重要的科学意义, 为日后进一步研究 In_2O_3 材料打下了坚实的基础。

参考文献: (对应标准案例-32)

Luhang Shen, Yukai An, Dandan Cao, Zhonghua Wu, Jiwen Liu. Room-Temperature Ferromagnetic Enhancement and Crossover of Negative to Positive Magnetoresistance in N-Doped In_2O_3 Films. J.Phys.Chem.C. 2017, 121, 26499-26506.

使用 Medea 模块:

- Welcome to Medea Bundle
- Medea-VASP



MedeA 在磁性半导体材料中的应用

硅烯：能实现金团簇形貌转变的表面

1. 研究背景

有限尺寸的金团簇，结构和性质由于较强的相对效应，相对铜、银团簇来说，改变比较明显。例如，金团簇 (Au_n) 从二维 (2D) 结构到三维 (3D) 结构转变，相对两个造币金属团簇，会发生较大尺寸 ($n > 11$) 变化，这是由于较强的 sd 杂化和 $d-d$ 相互作用。研究发现石墨烯掺杂氮之后能够实现 Au_{20} 团簇形态转变，但是纯的石墨烯并不能。不像石墨烯，二维硅烯结构中，硅原子呈蜂窝状排列。本案例中，作者采用密度泛函理论方法，重点研究了硅烯表面吸附不同尺寸金团簇 ($Au_n, n = 1 - 3$ 及 Au_{20})。作者重点计算不同 Au 团簇在 silicene/Ag(111) 上吸附，并分析了差分电荷密度。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中 **InfoMaticA** 搜索了 Silicene 结构，然后构建了 silicene/Ag(111) 表面，并通过 **Builder Supercell** 创建超晶胞，并将金团簇 ($Au_n, n = 1 - 3$) 放置在 silicene/Ag(111) 表面上，随后采用 **MedeA-VASP** 模块中采用密度泛函 DFT 的方法，对体系进行结构优化；体系 K 点采用 $3 \times 3 \times 1$ ，截断能为 250 eV 进行计算；计算中考虑范德华相互作用。

3. 结果与讨论

3.1 单个 Au 原子吸附

作者采用 **MedeA-VASP** 模块优化 3×3 硅烯吸附单个 Au 原子，结构见图 1。计算结果见表 1，表中 D 和 U 代表两个不同 Si 原子位于硅烯两个平面上，H 为六边形中心。 $M_{36}(Mo_6S_8)_3$ 超晶胞结构见图 1，其中，8 个 S 原子围绕 6 个 Mo 原子构成八面体。计算发现，硅烯表面弯曲 $0.77 \text{ \AA}$ ，与实验结果比较吻合；单个 Au 原子位于硅烯表面六边形中心，吸附最稳定，吸附能为 3.13 eV 。

作者随后用 **MedeA-VASP** 模块计算了差分电荷密度，见图 2。差分电荷密度图中电荷主要积累在金原子和硅烯表面的交界处，更倾向于金原子，这表明在 silicene/Ag(111) 面上 Au 和 Si 之间有较强的共价键。

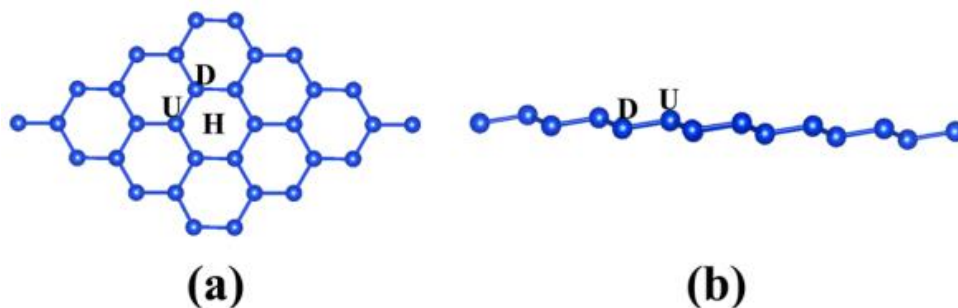


图 1 3×3 硅烯表面 (a) 俯视图 (b) 侧视图



表 1 单个 Au 原子在硅烯表面吸附能

adsorption sites	adsorption energy (E_{ads}) ^a	
	present results (eV)	reported (eV) ^b
H	2.39	2.316
U	1.99	1.977
D	2.21	2.159

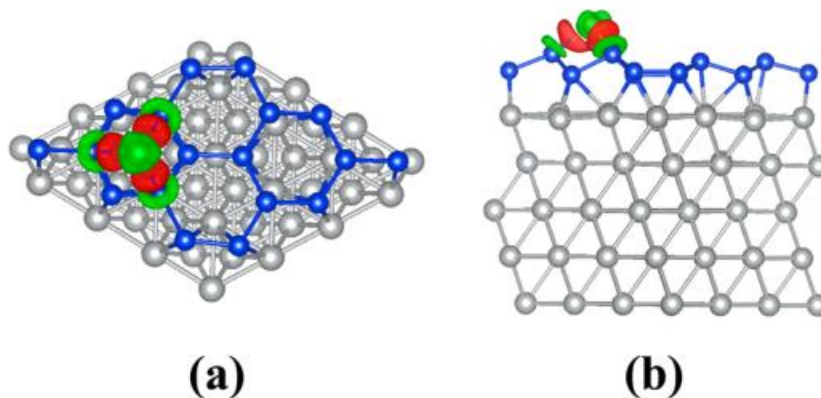


图 2 Au/silicene/Ag(111)体系差分电荷密度图 (a)俯视图 (b) 侧视图

3.2 Au_n ($n = 2, 3$ 及 20)团簇吸附

随后, 作者采用 **MedeA-VASP** 模块计算了 Au_2 及 Au_3 团簇在 silicene/Ag(111)上吸附, 最稳定吸附构型见图 3。 Au_2 及 Au_3 团簇水平构型在 silicene/Ag(111)上吸附比较稳定, 研究发现, Au_n 团簇水平构型比较稳定, 是由于范德华作用力起的作用。

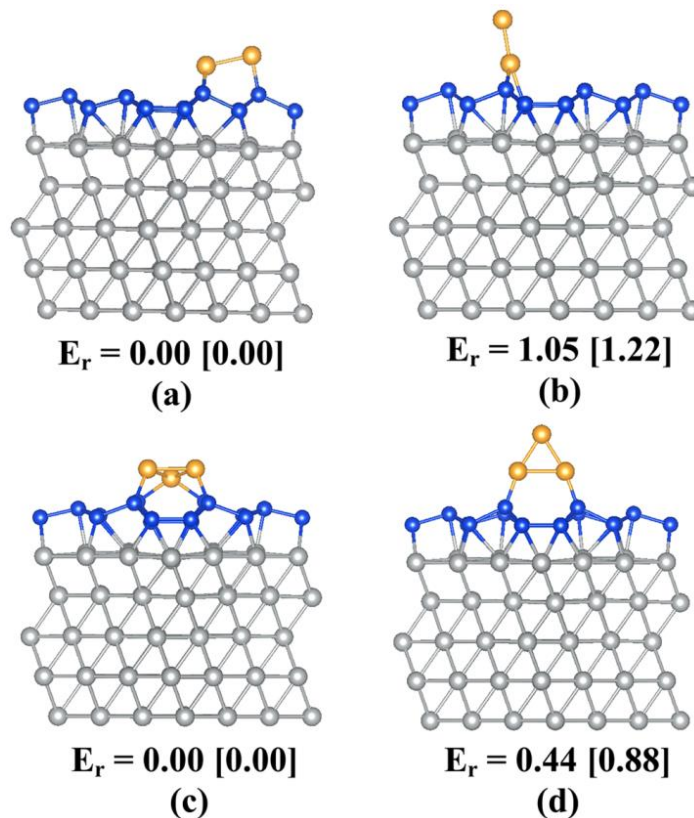


图 3 (a) Au_2 水平构型, (b) Au_2 垂直构型; (c) Au_3 水平构型; (d) Au_3 垂直构型



作者进一步研究大体系团簇对表面影响, 计算了 Au_{20} 团簇($Au_{20}-P$ 团簇及 $Au_{20}-T$ 团簇)在 silicene/Ag(111)上吸附, 构型见图 4。 $Au_{20}-P$ 团簇在 silicene/Ag(111)上具有较高稳定性, 是因为 20 个 Au 原子都与表面成键; 而 $Au_{20}-T$ 团簇, 只有 50%金原子在四面体的基础上与硅行程 Au-Si 键。

作者又进一步研究了差分电荷密度, 见图 5。差分电荷密度图显示电荷主要集中在团簇与表面之间, 比较靠近 Au 原子。这表明 Au 与 Si 之间有较强的共价键。从图中也可看出, $Au_{20}-P$ 团簇中, 20 个 Au 原子都有电荷聚集, 而 $Au_{20}-T$ 团簇中, 只有比较接近表面的 10 个 Au 原子才获得多余的电荷。

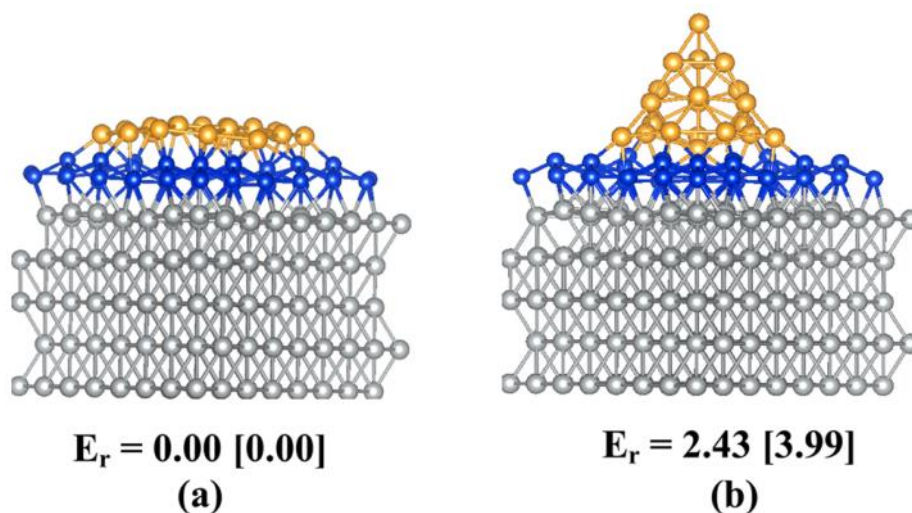


图 4 Au/silicene/Ag(111)吸附 (a) $Au_{20}-P$; (b) $Au_{20}-T$

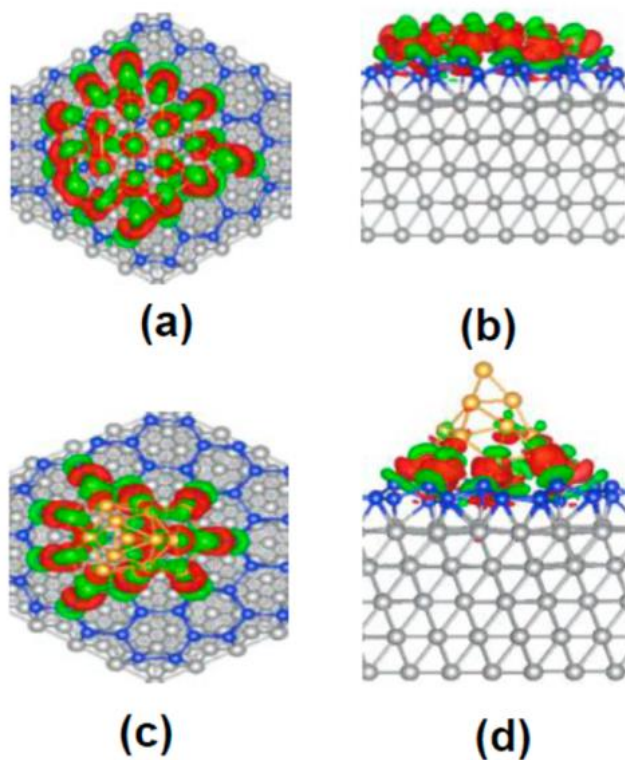


图 5 差分电荷密度图: $Au_{20}-P$ (a) 俯视图 (b) 侧视图; $Au_{20}-T$ (c) 俯视图 (d) 侧视图



4. 结论

综上, 作者通过第一性原理研究结果表明在 silicene/Ag(111)表面上, Au 团簇吸附后 Au 与 Si 形成较强的共价键, 从而 Au_{20} 团簇在表面上具有较高催化活性。随着团簇结构增强, 硅烯表面会发现弯曲, 主要是由于弱 π 键造成。通过此次研究表明, 硅烯表面具有改变当前黄金市场格局的潜力, 能够进一步刺激对催化剂的研究。

参考文献: (对应标准案例-39)

Krishnakanta Mondal, C. Kamal, Arup Banerjee, Aparna Chakrabarti, and Tapan K. Ghanty: Silicene: A Promising Surface to Achieve Morphological Transformation in Gold Clusters. J. Phys. Chem. C 2015, 119, 3192-3198.

使用 MedeA 模块:

- Welcom to MedeA Bundle
- MedeA-VASP



MedeA 在稀磁半导体材料中的应用

室温下 In_2O_3 纳米线共掺杂(Cu, N)磁性研究

1. 研究背景

稀磁氧化物(DMOs)由于其具有可操纵电荷及自旋电子等性质, 及自旋新型设备中潜在应用, 吸引了大量的科学研究。尽管一些基于巨磁电阻效应的磁性设备已经被成功应用, 但 DMS 材料的发展对自旋电子学十分重要。纳米尺寸掺杂过渡金属(TM)的 In_2O_3 , 可能诱发铁磁性, 在实际应用中不可取。为了避免外在铁磁性, 掺杂非磁性 Cu 是个很好选择, 能够避免形成磁性二次相。本案例中, 作者通过实验制备 In_2O_3 中共掺杂 Cu, N 元素, 随后用第一性原理研究 (Cu, N) 共掺杂 In_2O_3 结构电子及磁性性质。

2. 建模与计算方法

作者为天津理工大学材料学院的安玉凯老师课题组, 其通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 In_2O_3 的立方型铁锰矿结构, 随后采用 **Supercell Builder** 创建了 In_2O_3 超晶胞。接着, 采用 **Substitutional Search** 创建了两种不同 N 掺杂 In_2O_3 结构: (1) 2 个 Cu 原子取代 In_2O_3 晶胞中 2 个 O, 并被一个 O 原子分离, 形成 Cu-O-Cu 构型; (2) Cu-O-Cu 构型中, O 原子被 N 原子取代, 形成 Cu-N-Cu 构型。

作者采用 **MedeA-VASP** 模块中对不同体系进行结构优化; 随后计算了 Cu-O-Cu、Cu-N-Cu 构型 In_2O_3 不同结构的电子、磁学等性质。

3. 结果与讨论

3.1 不同掺杂 In_2O_3 结构能量及磁矩

作者通过实验制备了 (Cu、N) 共掺杂 In_2O_3 结构, 随后采用 **MedeA-VASP** 模块对掺杂 In_2O_3 的 Cu-O-Cu、Cu-N-Cu 结构优化, 计算不同结构的能量及磁矩, 见表 1。Cu-O-Cu 构型为反铁磁, $\Delta E=81.9 \text{ meV}$, 反铁磁基态在 Cu-N-Cu 构型中转变为铁磁, $\Delta E=-131.3 \text{ meV}$ 。 $\Delta E=131.3 \text{ meV}$ 比较大, 表明铁磁基态非常稳定, 也足以导致高温下对于 (Cu、N) 共掺杂 In_2O_3 体系呈现铁磁性。N 共掺杂后造成的铁磁耦合强度较大, 与 In_2O_3 结构电子结构相关。

能量差值公式:

$$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$$



表 1 (Cu,N)共掺杂 In_2O_3 不同结构能量及磁矩

	ΔE (meV)	M (μ_B)	M_{Cu1} (μ_B)	M_{Cu2} (μ_B)	M_N (μ_B)
Cu-O-Cu	81.9	0.0029	3.912	-3.909	
Cu-N-Cu	-131.3	2.1	0.967	0.982	0.147

3.2 (Cu、N) 共掺杂 In_2O_3 结构态密度、光谱分析

接着作者采用 **MedeA-VASP** 模块对 (Cu、N) 共掺杂 In_2O_3 的结构进行自旋密度及态密度分析，见图 1。图 1(a)中，Cu-O-Cu- In_2O_3 掺杂结构呈现反铁磁性，其磁矩主要来自于两个 Cu 离子 (3.912 及 -3.909 μ_B)，而 In 和 O 原子自旋几乎为零。图 1(b)中，Cu-N-Cu- In_2O_3 掺杂结构总磁矩为 2.1 μ_B ，主要来源于两个 Cu 原子 (0.967 及 0.982 μ_B) 及 N 原子 (0.147 μ_B)。

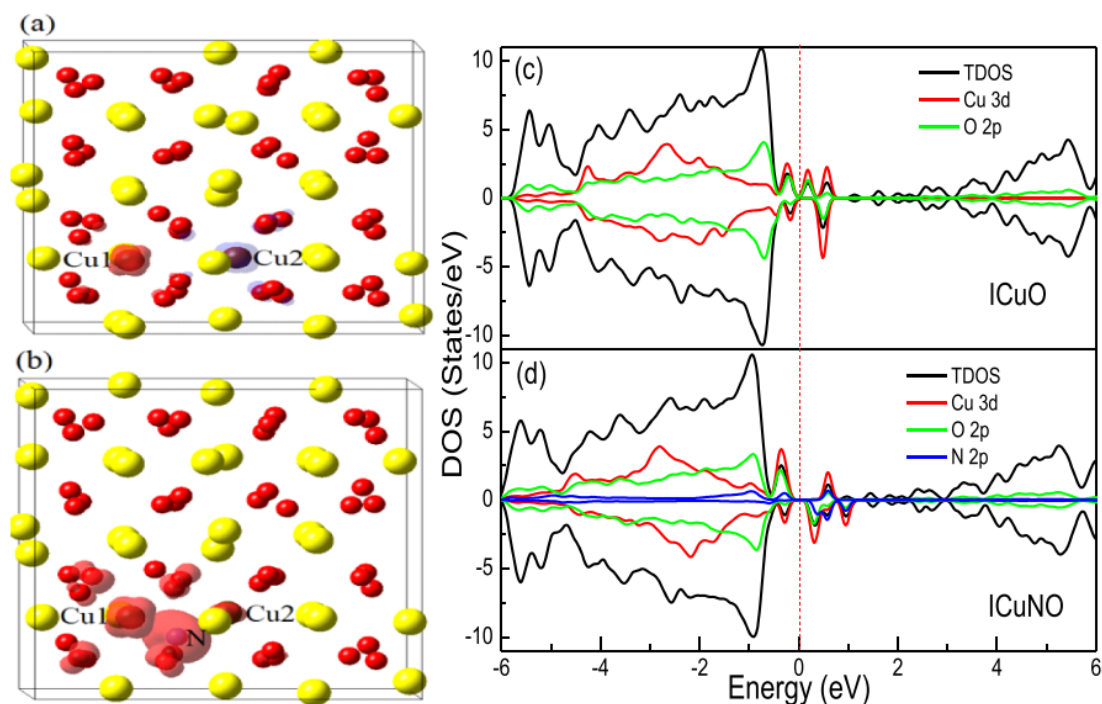


图 1 自旋密度图分别 (a) Cu 掺杂 In_2O_3 结构 (b) (Cu、N)共掺杂 In_2O_3 结构，(c)、(d)对应的 DOS 图。

图 1 (c) 是 Cu-O-Cu- In_2O_3 掺杂结构 DOS 图，从图中可看出，Cu 3d 和 O 2p 自旋向上及向下峰几乎退化，没有交换分裂；从图 1 (d) 中可看出，Cu、N 掺杂后 In_2O_3 结构，会出现一些价带边缘上的能级，同时，在 Cu 3d 和 N 2p 轨道间晶体场及较强的杂化，从而造成能量分裂（自旋分裂）。Cu 3d-N 2p 相互作用（p-d 杂化）空穴介导耦合（N 共掺杂）使 Cu-N-Cu- In_2O_3 掺杂结构呈现铁磁性。



4. 总结与展望

本案例中, 作者通过实验结合第一性原理的方法, 研究了 (Cu, N) 共掺杂 In_2O_3 的结构、形态、磁性等性质, 发现 In_2O_3 中共掺杂 N 后, 可引起明显自旋分裂, 能改变磁场相互作用, 从反铁磁到铁磁性, (Cu, N) 共掺杂在 In_2O_3 中, 有利于提高磁化强度。本案例的研究具有重要的科学意义, 为日后进一步研究 In_2O_3 材料打下了坚实的基础。

参考文献: (对应标准案例-40)

Xiaocan Liu Cuiying Feng, Yukai An. Activation and Enhancement of Room-Temperature Ferromagnetic Exchange in (Cu, N)-codoped In_2O_3 Dilute Magnetic Nanowires. J.Phys.Chem.C. 2019, 123, 18079-18086.

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP



MedeA 在磁性半导体材料中的应用

SiC 相转变研究

1. 研究背景

众所周知，密集排列的层状晶体化合物如 SiC、ZnS、CdI₂、MoS₂ 等，按交替原子层，有大量相异的相位。例如 SiC 有 100 多个相，每个中原子能量几乎相同。立方型 SiC-3C 带隙为 2.4eV，六方型 SiC-4H 带隙为 3.3eV，电子迁移率在这些构型中比较高，基于异质结 3C/4H 的设备有比较大的应用前景。本案例中，作者采用密度泛函理论方法，重点研究了 2H→6H 和 3C→6H 转变，计算转变能量分布及过渡态。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中 **InfoMaticA** 搜索了 SiC 结构，随后创建了 SiC-2H、SiC-3C 及 SiC-6H 不同体系，接着采用 **MedeA-VASP** 模块中采用密度泛函 DFT 的方法，对各体系进行结构优化；K 点采用 7x7x3，截断能为 400eV，采用 **MedeA-TSS** 模块搜索 2H→6H 和 3C→6H 转变反应路径。

3. 结果与讨论

3.1 SiC 结构优化

作者采用 **MedeA-VASP** 模块优化 SiC-2H、SiC-6H 结构，见图 1。图 1(a)中，对于 SiC-2H，SiC 密集填充层，垂直方向上，从 A 位置移动到 C 位置；图 1(b)中，从位置 B 移动到位置 C。SiC-3C 结构，见图 2。转变位点为 A 和 B。

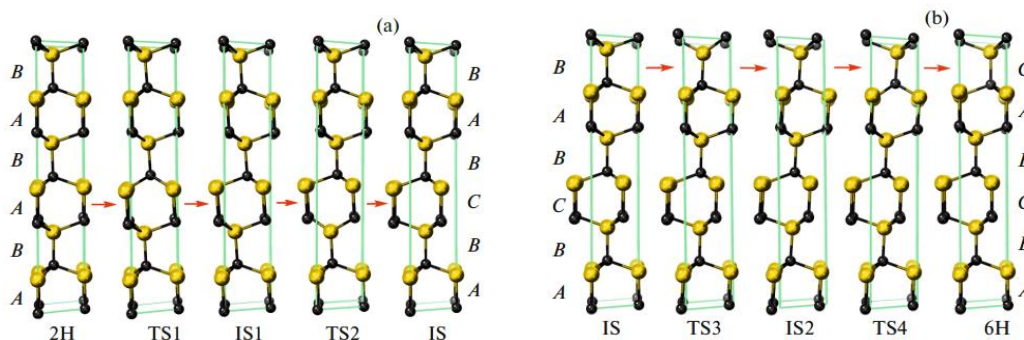


图 1 SiC-2H 转变为 SiC-6H 各结构

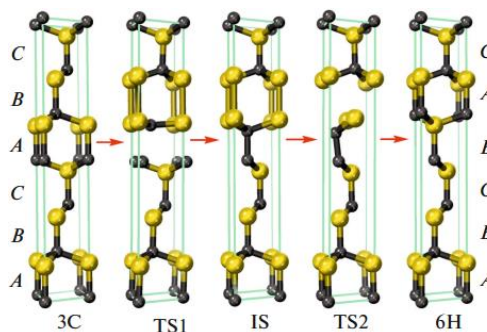


图 2 SiC-3C 转变为 SiC-6H 各结构



3.2 $2H \rightarrow 6H$ 及 $3C \rightarrow 6H$ 相转变计算

随后, 作者采用 **MedeA-TSS** 模块计算了 $2H \rightarrow 6H$ 相转变过程, 见图 3。 $2H \rightarrow 6H$ 转变中有三个极小值, 中间最小值 (中间 IS) 是由于两个链接位点改变形成, 位点改变不是同时进行, 而是轮流改变。当第一层中 A 迁移到 C, B 才相 C 迁移, 见图 1。除此之外, 还有一种可能, B 先向 C 迁移, 然后再是 A 向 C 迁移。中间态 IS 对称性 $P3m1$, 比末态、初态对称性 $P6_3mc$ 能量低。NEB 计算显示, 从 $2H \rightarrow IS$, $IS \rightarrow 6H$ 分别有一个中间亚稳态 IS1 和 IS2, 亚稳态对称性为 Cm 。

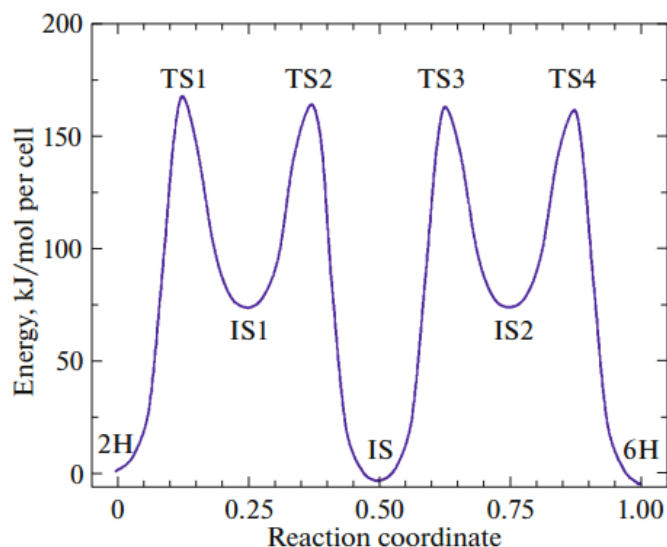


图 3 SiC-2H 转变为 SiC-6H 反应路径

作者进一步研究了 $3C \rightarrow 6H$ 转变过程, 见图 4。 $3C \rightarrow 6H$ 转变中需要 Si-C 键断裂, 形成新的 Si-Si 键和 C-C 键, 然后它们断裂, 最后形成新的 Si-C 键。SiC 中 Si-Si 和 C-C 键形成需要大量能量, 因此, 转变能量明显高于 $2H \rightarrow 6H$ 能垒, 能量为 350 KJ/mol (3.6eV/atom)。 $3C \rightarrow 6H$ 转变中, IS 对称性为 $P3m1$, 低于初态 (对称性为 $F43m$) 和末态 (对称性 $P6_3mc$)。反应过程中 TS1 和 TS2 对称性为 Cm 。

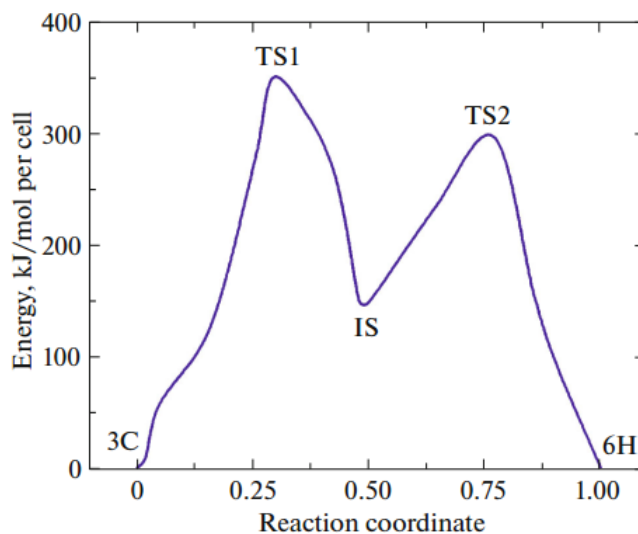


图 4 SiC-3C 转变为 SiC-6H 反应路径



4. 结论

综上, 作者通过第一性原理计算研究表明在 $2H \rightarrow 6H$ 中, 通过 SiC 键压缩实现转变, 而 $3C \rightarrow 6H$ 中, 通过 Si-Si 和 C-C 键辅助完成转变。因此 $2H \rightarrow 6H$ (1.7eV/atm) 能垒明显小于 $3C \rightarrow 6H$ (3.6eV/atm), 通过分析过渡态发现, 所有过渡态结构均具有单斜对称性。通过此次研究, 有助于我们更好理解 SiC 相转变性质, 为我们日后对碳化物更深层的次研究做出较大贡献。

参考文献: (对应标准案例-41)

S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Thechniques for Polytypic Transformations in Silicon Carbide. Physics of the Solid State. 2019, Vol. 61, No. 8, pp, 1389-1393.

使用 MedeA 模块:

- Welcom to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-TSS



MedeA 在磁性半导体材料中的应用

准一维化合物 CrSbX_3 的结构，磁性和电子性质的密度泛函研究

关键词： CrSbX_3 ，磁性，电子结构，MedeA VASP，DFT

1. 案例背景

三元硫族化合物 MCrX_3 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 具有不同结构类型而呈现出有趣的电学和磁学性能。其中， CrSbX_3 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 就属于上述三元硫族化合物类的准一维磁性半导体。实验上已经合成 CrSbSe_3 和 CrSbS_3 的粉末和单晶样品，但目前缺乏相关理论性质研究。本案例中，作者使用密度泛函理论，采用不同交换关联泛函预测了 CrSbSe_3 和 CrSbS_3 的结构，磁性和电子性质，其有望应用于自旋电子学，磁存储设备和光伏发电领域。

2. 建模与性质计算

作者通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 CrSbSe_3 和 CrSbS_3 晶体结构。采用 **Supercell Builder** 创建超晶胞，使用 **Edit Structure** 面板为磁性原子设置初始磁矩。接着使用 **MedeA-VASP** 模块对初始模型进行结构优化，采用不同泛函计算 CrSbSe_3 和 CrSbS_3 体系的晶格常数，寻找最稳定的磁序排列，并分析电子态密度和能带结构。

3. 结果分析

3.1 几何结构

为了获得平衡结构的离子位置，作者利用 **MedeA-VASP** 在考虑自旋轨道耦合作用的 GGA-PBE 泛函进行计算。但由于 GGA 近似计算会高估晶格参数，因此也使用了属于半局域 metaGGA 的 SCAN 泛函。将这两种近似值获得的结构参数



与实验结果进行比较，并在表 1 中列出。

Material	Method	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Reference
CrSbSe ₃	Experiment	9.146	3.785	13.424	464.70	[3]
	Experiment	9.1689	3.7957	13.4637	468.58	[1]
	Experiment	9.1388	3.7836	13.3155	463.88	[5]
	Experiment	9.142	3.785	13.429	464.68	[6]
	GGA-PBE-SOC	9.3796	3.8412	13.4918	486.094	This work
	metaGGA SCAN	9.3629	3.8087	13.4242	478.719	This work

Material	Method	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Reference
CrSbS ₃	Experiment	8.6652	3.6188	12.8720	403.64	[7]
	Experiment	8.68	3.62	12.88	404.71	[1]
	GGA-PBE-SOC	8.6652	3.6450	13.0762	412.563	This work
	metaGGA-SCAN	8.7801	3.6309	12.8825	410.682	This work

表 1 理论计算和实验的 CrSbSe₃ 和 CrSbS₃ 晶格参数对比

如图 1 所示，CrSbSe₃ 和 CrSbS₃ 在 b 方向上具有较强的共价键，而在 ac 平面上具有较弱的键。晶体呈现针状，相邻链之间的相互作用较弱即为准一维结构。

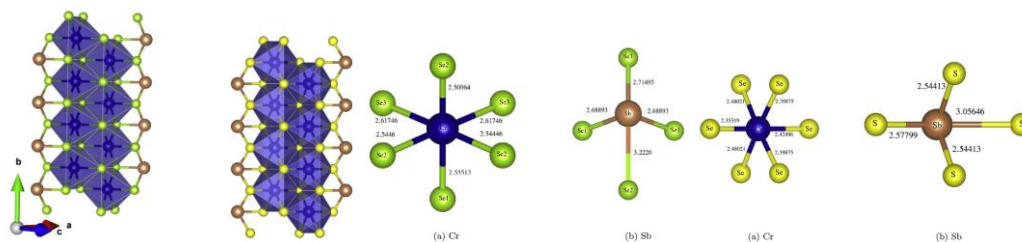


图 1 CrSbSe₃ 和 CrSbS₃ 准一维结构和原子配位环境

3.2 性质分析

3.2.1 磁学性质

作者采用实验的结构来计算磁学性质，CrSbSe₃ 的晶胞如图 2 所示。考虑了四个共线磁性排序，即 FM，AFM I，AFM II，AFM III。

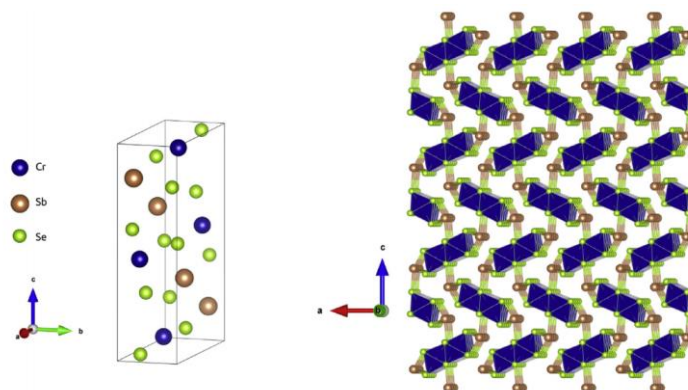


图 2 CrSbSe₃ 单胞和超晶胞



比较不同磁性排序构型总能量以确定材料基态磁序, 表 2 列出不同磁性排序构型的相对能量。计算表明 CrSbSe_3 的基态磁性是铁磁性, 而 CrSbS_3 在 AFM-III 构型中具有反铁磁性, 其中 Cr 原子在 ac 平面内和 ac 平面之间具有相反的自旋。

Compound	SOC included	FM	AFM-I	AFM-II	AFM-III
CrSbSe_3	No	0	5.98	31.55	18.30
	Yes	0	6.14	31.76	18.60
CrSbS_3	No	6.24	10.45	10.40	0
	Yes	6.17	10.56	10.26	0

表 2 CrSbSe_3 和 CrSbS_3 不同磁性排序构型的相对能量

此外, 作者为了了解磁各向异性, 计算了三个正交方向上 CrSbSe_3 的磁晶各向异性。如表 3, 链 a 轴的方向是易磁轴, 并且较大值的磁各向异性也使其拥有稳定的长程铁磁有序。因而在磁存储和自旋电子学中可以有广泛的应用价值。

Compound	Along a-axis	Along b-axis	Along c-axis
CrSbSe_3	0	151	42

表 3 CrSbSe_3 在不同方向上的能量

3.2.2 电子性质

作者也利用 **MedeA-VASP** 在考虑自旋轨道耦合作用时对态密度和能带结构进行了系统研究, 如图 3 所示。

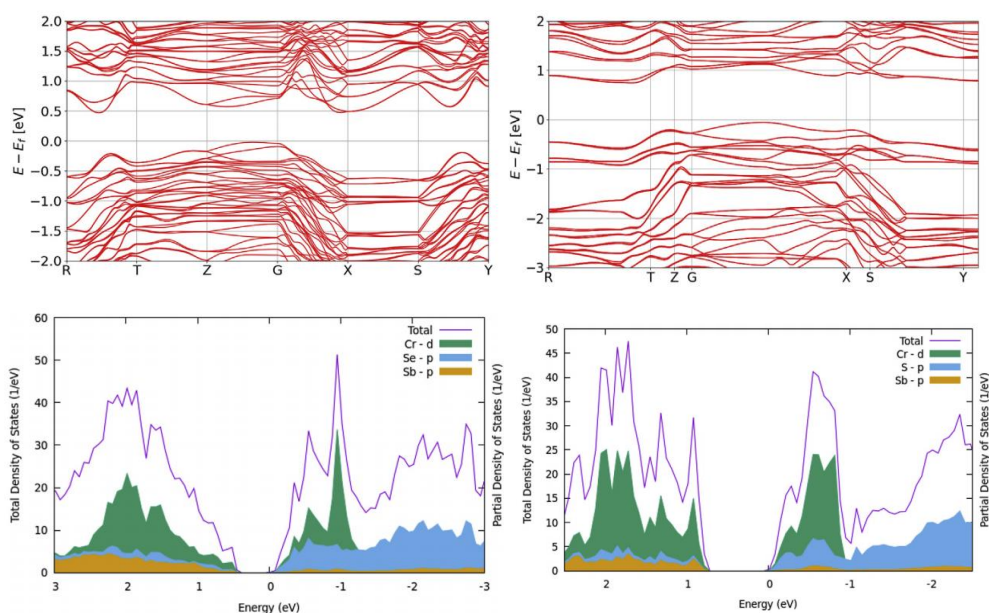


图 3 CrSbSe_3 和 CrSbS_3 的能带结构和态密度图



作者计算表明 CrSbSe_3 和 CrSbS_3 都是间接带隙半导体, CrSbSe_3 和 CrSbS_3 间接带隙值 (0.46 eV 和 0.80eV) 低于实验结果。由于 GGA PBE 计算会低估带隙, 因此还使用了 **MedeA-VASP** 中提供的修正 Becke Johnson (MBJ) 交换势来研究 CrSbS_3 带隙获得较为准确的结果, 如表 4 中。总态密度和分态密度可知最高的占据价带和最低占据导带几乎由 Cr 3d 电子态贡献。

Compound	Method	Bandgap E_g (eV)	Reference
CrSbSe_3	GGA PBE-SOC	0.46	This work
	Experiment (Resistivity)	0.7	[1]
	Experiment (UV)	0.6	[1]
	Experiment (UV)	0.7	[6]
	Experiment (Goldsmid-Sharp method)	0.57	[6]
CrSbS_3	GGA PBE-SOC	0.80	This work
	metaGGA mBJLDA	1.23	This work

表 4 CrSbSe_3 和 CrSbS_3 的带隙值

4. 总结

作者利用 **MedeA-VASP** 中不同交换关联函数基于 DFT 理论研究 CrSbSe_3 和 CrSbS_3 的结构, 磁性和电子性质。由 metaGGA SCAN 和 GGA PBE 泛函获得材料结构特性一致。另外计算得到 CrSbSe_3 是铁磁基态, 而 CrSbS_3 是反铁磁基态, 并且 CrSbSe_3 的磁性具有高度各向异性。最后利用 **MedeA-VASP** 中修正 MBJ 泛函进行能带结构计算, 能够得到较为准确的带隙值。 CrSbSe_3 和 CrSbS_3 作为准一维磁性半导体材料非常有望应用于自旋电子学, 磁存储设备和光伏发电领域。

参考文献: (对应标准案例-64)

T. Mathew, Suseel Rahul K, and Vincent Mathew. Density functional study of magnetic, structural and electronic properties of quasi-one-dimensional compounds CrSbX_3 ($X=\text{S}; \text{Se}$), Computational Condensed Matter, 2020, 23: e00467

使用 MedeA 模块:

- MedeA-InfoMaticA
- MedeA-VASP



MedeA在半导体材料之二维材料中的应用

新型同素异形碳——六折螺旋三维碳烯结构

碳具有多种同素异形体，其中，最为人熟知的是具有杰出性能的石墨和金刚石。石墨中所有 C 原子通过 sp^2 轨道杂化相连，层与层之间通过 π 键相互作用。金刚石中 C-C 原子间的杂化方式为 sp^3 ，为四面体构型。在过去的二三十年中，大量的研究热点都集中在新型碳同素异形体的合成。2004 年英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫，成功地在实验中从石墨中分离出单层的石墨烯（二维材料，2D），两人也因此共同获得 2010 年诺贝尔物理学奖。石墨烯可以作为其他维度石墨材料的基本构建模块，包括将石墨烯包装成零维（0D）的富勒烯，卷成一维（1D）的纳米管或堆叠成三维（3D）的石墨。

最近，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室王建涛研究员及其合作者北京大学王恩哥教授、美国内华达大学陈长风教授以及日本东北大学川添良幸教授通过第一性原理系统地研究了一维碳炔链在不同的折叠方式下形成碳烯晶体的机制，提出了新的由三折、四折和六折螺旋碳链构成的三维碳烯晶体结构模型。在此工作中，作者采用 **MedeA-Bundle** 平台搭建各种模型并对不同结构模型进行 XRD 谱图预测、**MedeA-VASP** 模块优化几何结构和计算电子能带结构、**MedeA-Phonon** 模块计算声子能带结构和预测 Raman 光谱、**MedeA-Mechanical Thermal (MT)** 模块计算材料的弹性常数及体模量、**MedeA-Transition State Search (TSS)** 模块研究相转移过程。

1. 几何结构：

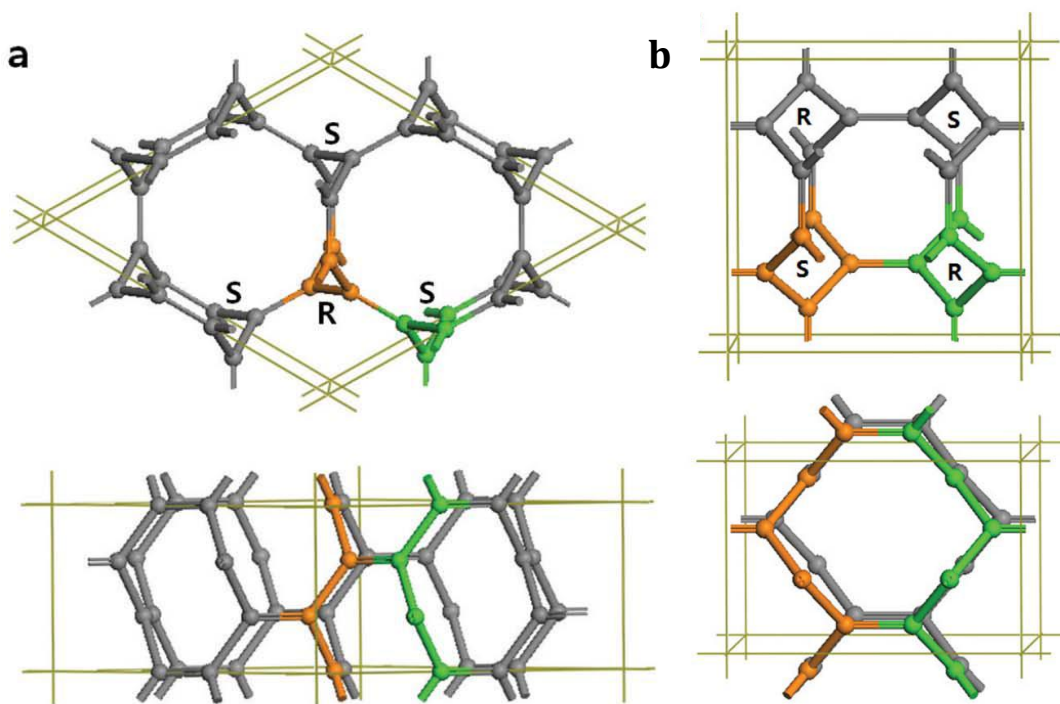


图 1 三折和四折三维螺旋碳烯结构



图1为三重折叠(a)和四重折叠(b)三维螺旋碳烯结构。S和R分别表示左手性和右手性碳螺旋。三重折叠和四重折叠碳烯晶体结构也可以看做是环辛二烯(1,5-cyclooctadiene, C_8H_{12})和环辛四烯(1,3,5,7-cyclooctatetraene, C_8H_8)的聚合物, 分别具有 R-3m 和 I41/amd 对称性。

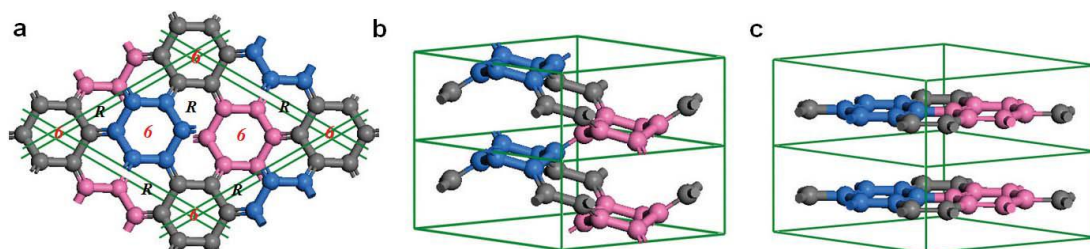


图2 六折三维螺旋碳烯结构

图2为六重折叠三维螺旋碳烯结构(a, b)。R和6分别表示右手性(或左手性)碳螺旋链和苯环。六重折叠碳烯具有 R-3m 对称性, 也可以看做是苯(C_6H_6)的聚合物或扭曲的三维石墨构型(c)。

2. 各种同素异形体的动力学和力学稳定性:

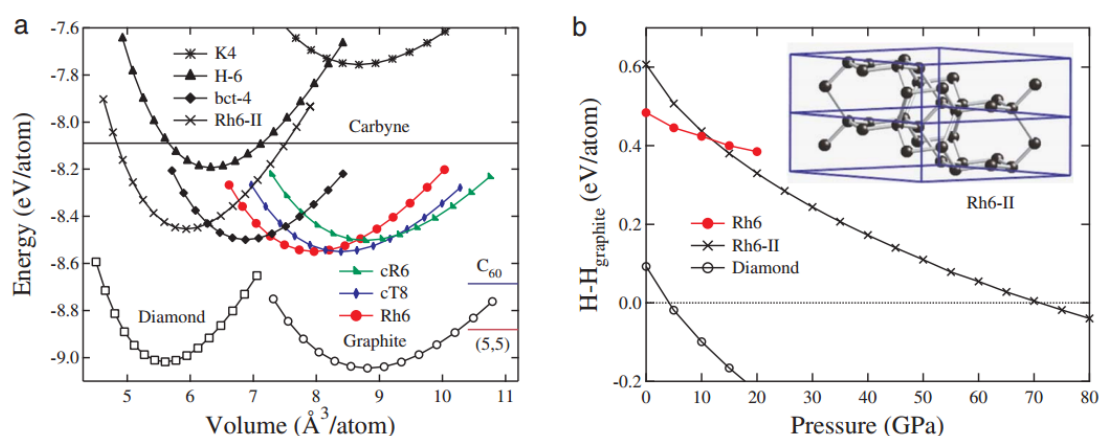


图3 不同同素异形碳结构的总能与动力学参数

图3(a)为K4, H-6, bct-4, cR6, cT8以及Rh6几种 sp^2 碳结构的总能量关于体积的函数。同时与卡拜, 石墨, 金刚石, 富勒烯(C_{60})和(5,5)碳纳米管也一并给出了参考标准。由于Rh6中的C-C键中1/3与石墨中C-C键形式一样, 因此Rh6的稳定性虽然比金刚石、石墨、富勒烯略差, 但与cT8碳烯几乎一样稳定, 优于cR6碳烯。

图3(b)为Rh6, Rh6-II(Rh6存在的另外一种紧密结构)与金刚石三种碳结构每个原子焓变随压力变化曲线, 参考焓变值0.0为石墨。Rh6-II可以看作为Rh6经过局部键扭转变化得到的。由此图看出, 12GPa高压下Rh6和Rh6II结构依然很稳定, 甚至在70GPa下, Rh6II比石墨结构更加稳定。而且, Rh6→Rh6-II的转变是可逆的, 当压力降低时, 将由Rh6II相转变为Rh6相。

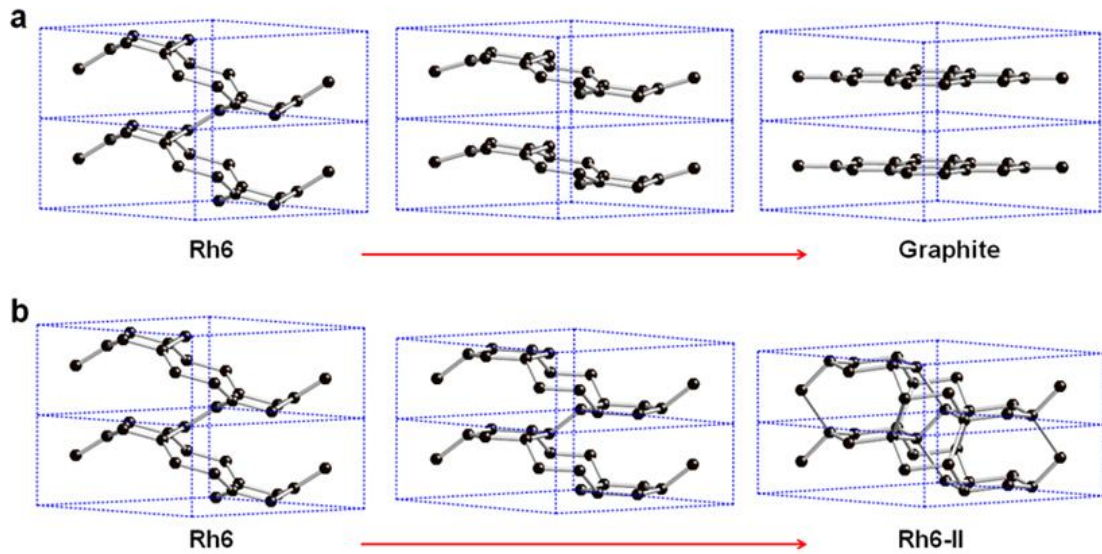


图4 6GPa下Rh6、Rh6II、石墨间的相转变结构变化。(a) Rh6→石墨(6GPa)。(b) Rh6→Rh6-II(6GPa)。

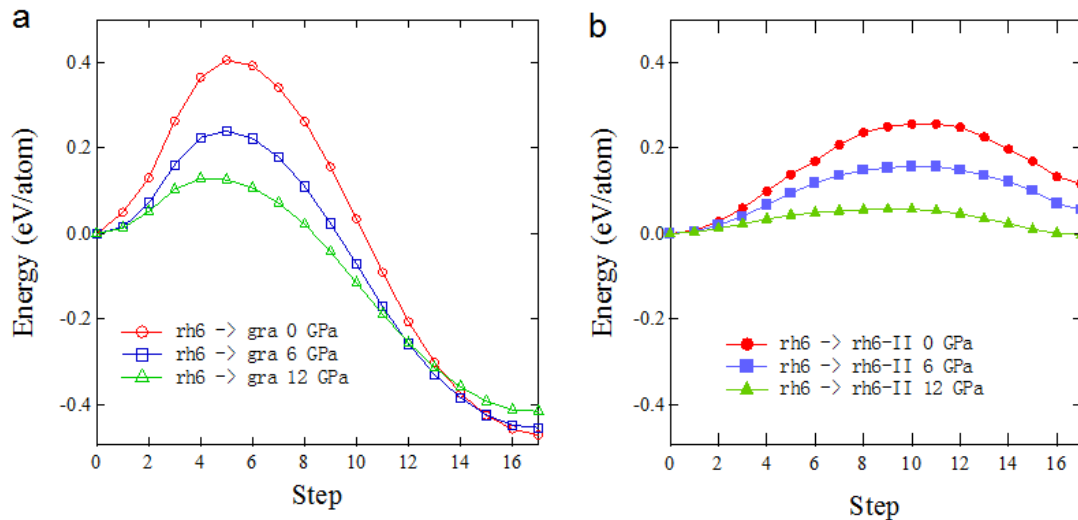


图5 结构变化能垒曲线。(a) Rh6→石墨 (b) Rh6→Rh6-II

作者通过 **MedeA-TSS** 模块计算了在 0, 6, 12 GPa 下 Rh6、Rh6II、石墨之间的相转变过程。图 4 为 6GPa 下, Rh6 到 Rh6II 的结构变化, 图 5 为 0,6,12GPa 下 Rh6 到石墨和 Rh6 到 Rh6II 结构变化能垒曲线图。

表一 各种不同碳结构的晶胞体积、C-C 键长、总能、体模量、禁带宽度

Table I Calculated equilibrium structural parameters (space group, volume V_0 , lattice parameters a and c , bond lengths d_{C-C}), total energy E_{tot} , bulk modulus B_0 , and electronic band gap E_g for cR6 carbon, cT8 carbon, rh6 carbon, graphite, and diamond at zero pressure, compared to available experimental data ³⁸							
Structure	Method	$V_0(\text{\AA}^3/\text{atom})$	$a(\text{\AA})$ $c(\text{\AA})$	$d_{C-C}(\text{\AA})$	$E_{tot}(\text{eV})$	$B_0(\text{GPa})$	$E_g(\text{eV})$
Diamond ($Fd\bar{3}m$)	GGA	5.60	3.552	1.538	-9.018	451	5.36
	Exp ³⁸	5.67	3.567	1.544		446	5.47
cR6 ($R\bar{3}m$)	GGA	8.78	7.122 3.597	1.352, 1.490	-8.502	268	2.95
cT8 ($I4_1/amd$)	GGA	8.40	5.937 3.808	1.351, 1.488	-8.551	283	2.41
Rh6 ($R\bar{3}m$)	GGA	7.96	6.902 3.470	1.359, 1.483	-8.550	299	0.47
Rh6-II ($R\bar{3}m$)	GGA	5.94	7.012 2.509	1.452, 1.536	-8.454	408	1.04
Graphite ($P6_3/mmc$)	GGA	8.81	2.462 6.710	1.422	-9.045	280	
	Exp ³⁸	8.78	2.460 6.704	1.420		286	



表 1 中, 作者列出了 Rh6, Rh6-II, cR6 以及 cT8 的结构参数, 总能量, 体模量(**MedeA-MT**), 禁带宽度, 并将其与相关的实验数据做对比。为了更好的理解 rh6 碳相材料的机械稳定性, 作者又计算了其相关的弹性常数 C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} 和 C_{13} , 数值分别为 630, 90, 128, 288 和 139 GPa。

3. 电子和声子能带结构

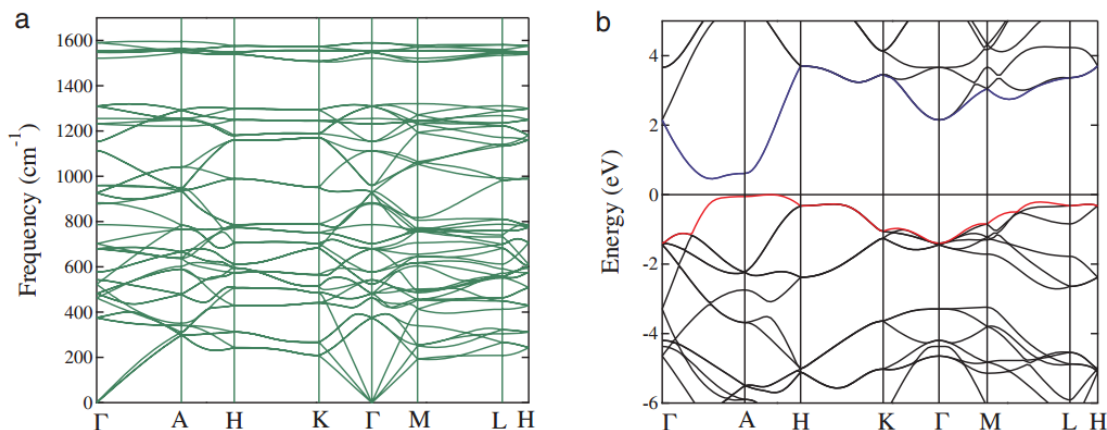


图 5 Rh6 的声子和电子能带结构。(a) 为 0 GPa 下的声子能谱。(b) 为 0 GPa 下的电子能带结构。

同时, 作者也通过 **MedeA-Phonon** 计算了 Rh6 的声子和电子能带结构 (如图 5)。由 5 (a) 发现, 在 0 GPa 下, 整个布里渊区没有出现虚频, 确定了 Rh6 碳相的稳定性。声子谱的最高频率出现在 1611cm^{-1} 处, 几乎与石墨结构 1610cm^{-1} 等同。这反应了 Rh6 与石墨有相似成键特征。

对于电子结构, 作者采用了 **MedeA-VASP** 模块中的 HSE06 杂化泛函。由表 1 中得出, HSE06 计算得到的金刚石的带隙宽度为 5.36 eV, 与实验值 5.47 eV 十分接近。因此, 作者通过杂化泛函 HSE06 计算了 Rh6 的能带结构, 图 5 (b) 中计算得出 Rh6 导带和价带间的禁带宽度仅为 0.47 eV。Rh6 必然会在电子, 光学, 能量转化器件方面都有广泛的应用。

4. XRD 和 Raman 光谱预测

在过去几十年中, 在关于爆炸烟尘或相似碳材料的大量实验中, 经常发现存在新的碳相, 但始终无法对其做定性的归属。图 6 (b) 为 TNT 炸药爆炸烟尘物质的 XRD 谱图, 分析表明其中存在相当数量的无定型碳和某些晶相结构: 26° 的最强衍射峰归属为石墨 (002) 晶面的衍射; 43.6° 的弱衍射峰归属为金刚石 (111) 面的衍射, 在 30° 突出的尖峰则还无法归属为任何一类已知的碳相。这类相似的峰还出现在烟囱的烟尘以及三硝基甲苯修饰的纳米颗粒的 XRD 衍射谱图中。这类峰的出现意味着在该类型的实验中产生了新的碳相。在图 6 (a) 中, 作者模拟了图 2 (a) 中石墨, 金刚石, Rh6, cT8, cR6, H-6, bct-4, K4, fcc 富勒烯的 XRD 衍射谱图, 并且与实验相对比 (图 6 (b))。石墨与金刚石与实验值完全匹配。最为重要的是, Rh6 主峰在 30° 的位置与实验中出现的新的未归属的碳相衍射峰完全匹配。除了 Rh6 碳相, K4 在 30.8° 的位置也十分接近 30° 的位置, 但是 K4 碳相非常不稳定。



这一结果意味着 Rh6 碳相正是实验中未知碳相的最有可能的物质。

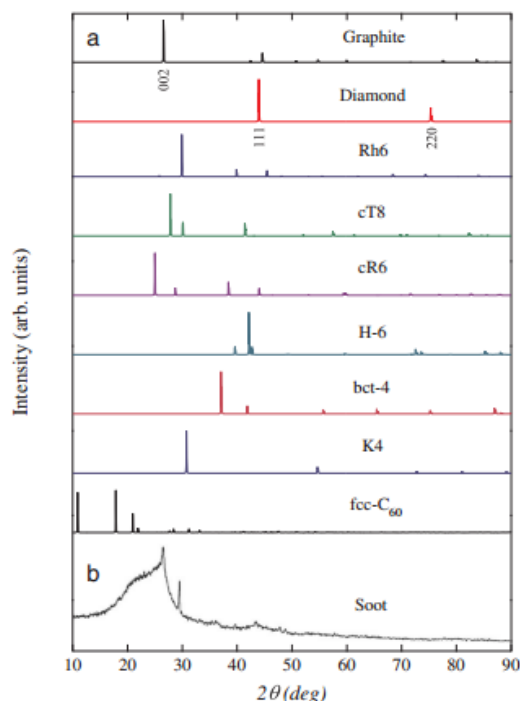


图 6 XRD 图谱。(a) 石墨，金刚石，rh6，cT8，cR6，H-6，bct-4，K4，fcc 富勒烯的 XRD 模拟衍射谱图。（b）TNT 炸药爆炸产物的实验 XRD 谱图。

接下来，作者又通过拉曼光谱进一步确定实验中未定义的新碳相。图 7 中，作者采用了 **MedeA-Phonon** 模拟了 Rh6 的拉曼光谱。主峰 A_{1g} 位于 1605cm^{-1} ，肩峰位 E_g 位于 1580cm^{-1} 处，取代了石墨中 1585cm^{-1} 的位置。这些特性对于定义实验中新的碳相将会有巨大的帮助。

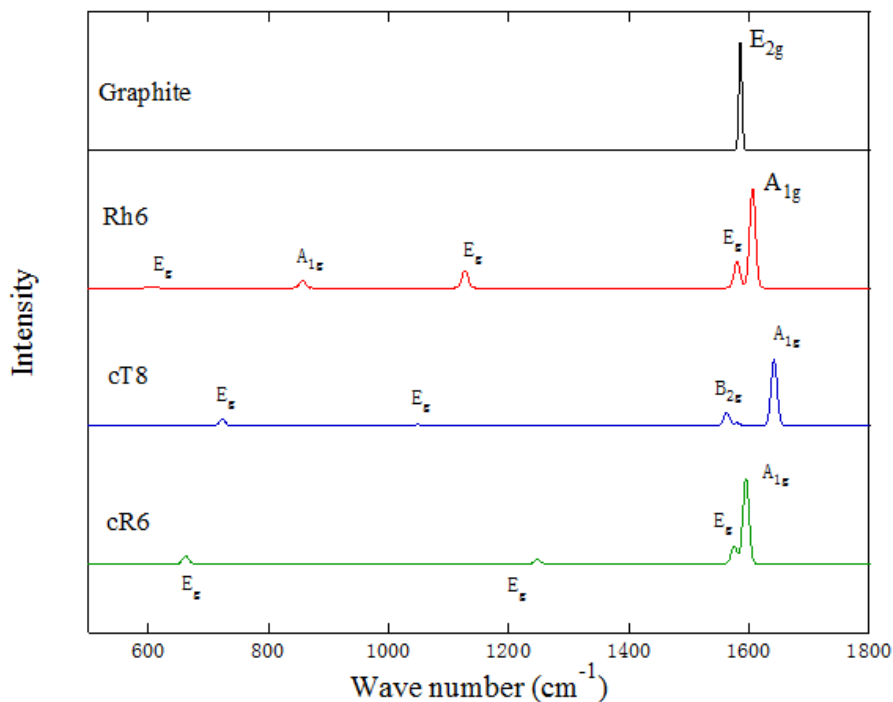


图 7 石墨，Rh6，cT8 和 cR6 碳相的拉曼光谱。



本案例中，作者基于 MedeA 平台，结合多个模块计算研究了多种新型碳相的结构及其各种性质。声子谱和能带计算表明这些螺旋碳烯晶体结构动力学结构稳定并呈现半导体特性。三折、四折和六折碳烯的带隙分别为 2.95 eV，2.41 eV 和 0.47 eV。通过和以往报道的 X-线衍射实验数据的详细比对分析发现六重折叠三维螺旋碳烯晶体结构可能存在于爆炸形成的炭灰残留物中，在 30 度附近存在一个显著的衍射峰。三维螺旋碳烯晶体结构的提出，形成了一个从零维的富勒烯球、一维的碳纳米管、二维的石墨烯以及三维的螺旋碳烯的完整的碳烯结构系列。这些结果对全面理解碳晶体构型及有关物性具有广泛的科学意义。

参考文献：（对应标准案例-4）

J. T. Wang, C. F. Wang, Y. Kawazoe, New Carbon Allotropes with Helical Chains of Complementary Chirality Connected by Ethene-type π -Conjugation, Science Reports, 2013, 3: 3077

J. T. Wang, C. F. Wang, E. G. Wang, Y. Kawazoe, A New Carbon Allotrope with Six-Fold Helical Chains in all- sp^2 Bonding Networks, Science Reports, 2014, 4: 4339

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle (XRD spectrum)
- MedeA-VASP
- MT
- Phonon (Raman spectrum)
- Electronic
- TSS



MedeA 在半导体材料之二维材料中的应用

Cp-graphyne: 低能变形石墨烯研究

1. 研究背景

石墨烯在各个领域应用广泛,包括化学与材料科学与技术,引发了研究者对多功能二维材料的研究。石墨烯与其他二维材料相比,具有独特的电子特性。石墨烯独特电子性质包括:无质量 Dirac 费米子、半整数量子霍尔效应、Klein 悖论、超高载流子迁移率及其他的拓扑性质。石墨烯独特电子性质主要归功于费米能级附近高对称特殊点 $K(K')$ 的线性带色散。本案例中,作者采用先进的理论方法,提出了一种由五元碳和乙炔构成的二维变形碳 (cp-graphyne)。这种二维材料比已报道过的石墨炔,如 δ -1 和 6,6,12-石墨炔性能都好。随后作者使用密度泛函理论 (DFT) 研究了这种二维材料 (cp-graphyne) 的结构和电子性质,并研究了 cp-graphyne 双分子层结构。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中 **InfoMaticA** 搜索了空间群 $P4_{1/2}mbm$ 的 C 五元结构及同素异形体,随后采用 **MedeA-VASP** 模块中采用密度泛函 DFT 的方法,对体系进行结构优化;体系 K 点采用 $4 \times 4 \times 1$ 进行计算;计算中考虑范德华作用 (vdW-DF2),随后用第一性原理中分子动力学,在室温下 (300K) NVT 系综运行 5ps,时间步长 1fs,研究体系的热力学稳定性。

3. 结果与讨论

3.1 晶体结构

作者采用 MedeA-VASP 优化基于五元 C-2D 材料结构见图 1。此结构由 40 个 C 原子组成,其中 20 个 C 原子行程四个五元环,剩下的 C 原子用于形成 10 个乙炔基连接物,作者把这个结构命名为 cp-graphyne。Cp-graphyne 结构的键长键角见表 1。

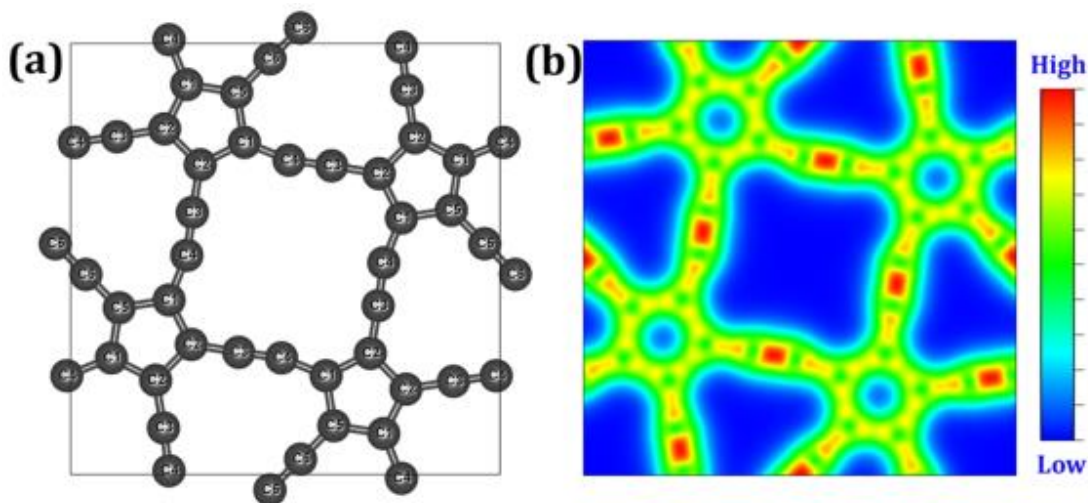


图 1 (a) cp-graphyne 结构, (b) cp-graphyne 电荷密度



表 1 cp-graphyne 几何参数

geometrical parameters					
bond lengths (Å)			bond angles (deg)		
in carbon pentagon	C1-C2	1.44	interior of carbon pentagon	C5-C1-C2	107.53
	C1-C5	1.44		C1-C2-C2	107.87
	C2-C2	1.46		C1-C5-C1	109.20
along the acetylenic-type linker	C1-C4	1.38	exterior of carbon pentagon	C4-C1-C2	131.40
	C2-C3	1.38		C1-C2-C3	126.07
	C3-C4	1.24		C3-C2-C2	126.06
	C5-C6	1.37		C4-C1-C5	121.08
	C6-C6	1.23		C1-C5-C6	125.40
			along the acetylenic-type linker	C1-C4-C3	167.75
				C4-C3-C2	179.72
				C5-C6-C6	180.00

3.2 结构稳定性分析

作者采用 **MedeA-VASP** 模块计算了 cp-graphyne 结构的能量, 见图 2。作者以石墨烯能量作为参照点。由图 (a) 中可知, 其他单层石墨烯能量不如石墨烯, 实验发现 graphyne 体系比单层石墨烯能量低。表明 δ -, 6,6,12-, cp-, 和 γ -graphynes 比单层石墨烯更有应用前景。由图 (b) 动力学稳定性分析可知, 在整个模拟过程中, 体系总能量在一个常数附近波动。在动力学分析中, cp-graphyne 结构中 C 原子在平衡位置有轻微的移动, 而 cp-graphyne 结构中 C-C 键有足够刚度维持原结构不变。

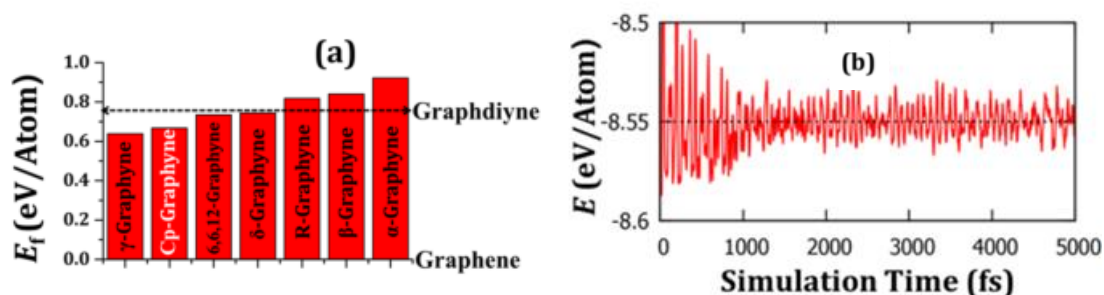


图 2 cp-graphyne 结构稳定性: (a) 能量; (b)300K 总能量波动值。

作者为了进一步研究 cp-graphyne, 计算了 cp-graphyne 结构的电子性质, 见图 3。由图中可知, 价带和导带在 D1 和 D2 费米能级附近呈现出圆锥特性。这个特点可以将 D1 和 D2 认为是 Dirac 点, 类似于石墨烯中的 Dirac 点, 而 cp-graphyne 在第一布里渊区有两个 Dirac 点。

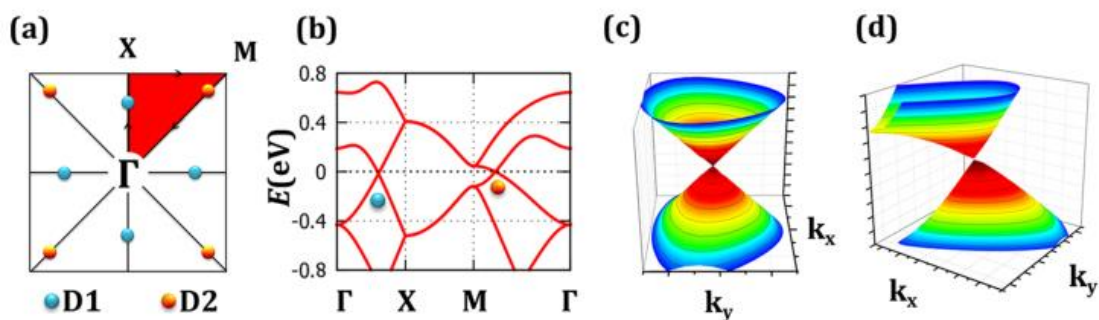


图 3 cp-graphyne 电子结构: (a)沿高对称点路径的简约布里渊区 (红色阴影部分); (b)二维电子能带结构; (c)和(d)分别是 D1 和 D2 附近 VB 和 CB 的三维电子能带结构



随后，作者又研究了两个不同 cp-graphyne 堆叠方式，见图 4。图 4 (a) AA-stacking 堆积方式，一个 cp-graphyne 分子正好放置在另一个上面；图 (b) AB-stacking 堆积方式；图 (c) 两个 cp-graphyne 最稳定堆积方式 AC-stacking。相比于 AB-stacking 或 AC-stacking，由于电子间相互排斥作用，AA-stacking 最不稳定；最稳定的是 AC-stacking。作者对 cp-graphyne 双分子层进行电子分析。由图 (f) 可知，价带和导带的三维图验证了 Dirac 点存在。

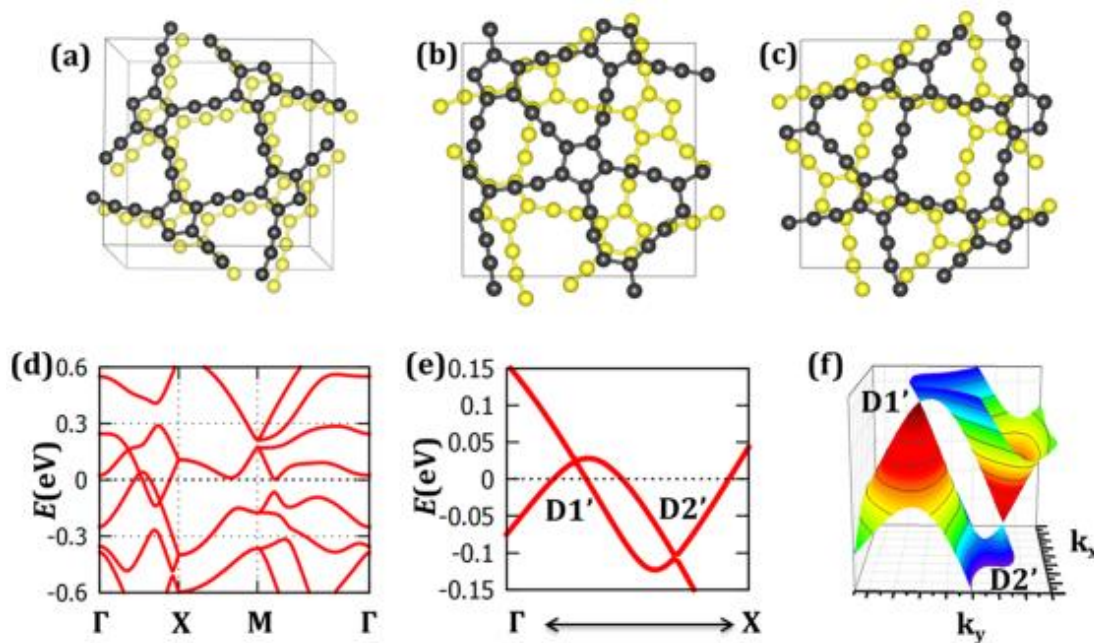


图 4 cp-graphyne 双分子层结构和电子性质

4. 结论

综上，作者通过第一性原理研究了二维材料 cp-graphyne 结构、电子性质及热力学性质等，通过对比单层石墨烯能量，证实了单层 cp-graphyne 可行性。Cp-graphyne 结构主要特征是有两个扭曲的 Dirac 点及载流子移动具有各向异性。Cp-graphyne 双分子层电子分析发现了 p-和 n-type 自掺杂性质。作者通过第一性原理对 cp-graphyne 研究，对进一步探索新型二维材料提供另一种见解，并且 Medea 的友好界面能够为实验科学家提供更加直观简便的解决方案。

参考文献：（对应标准案例-37）

Naga Venkateswara Rao Nulakani and Venkatesan Subramanian. Cp-Graphyne: A Low-Energy Graphyne Polymorph with Double Distorted Dirac Points. ACS Omega 2017,2,6822-6830.

使用 Medea 模块：

- Welcom to Medea Bundle
- Medea-VASP



MedeA 在半导体材料之二维材料中的应用

光气分子在单层 MoS₂ 掺 Si 上的吸附及电场辅助脱附的第一性原理研究

关键词：二维材料 MoS₂ 掺 Si、光气吸脱附、MedeA VASP、DFT

1. 研究背景

光气，又称碳酰二氯（COCl₂）易挥发并有剧毒。光气室温下无色，在 0℃ 下可浓缩为发烟液体。在许多聚氨酯和聚碳酸酯等化合物合成过程中，光气十分重要。光气在工业使用中，万一被泄露，会造成巨大危害。因此对于有害气体，必须有稳定的吸附剂，用来吸附和回收有害气体。由于二维材料表面积大且接触吸附物时的高选择性被广泛应用。本案例中，作者采用密度泛函理论方法，重点研究了单层 MoS₂ 掺杂 Si 吸附光气体系的态密度、电荷转移等性质，通过 DFT 计算发现，电场辅助能有效帮助光气分子进行脱附。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中 **InfoMaticA** 搜索了 MoS₂ 结构，随后采用 **Supercell Builder** 创建了 MoS₂ 3x3x1 超晶胞，并采用 Si 原子取代了顶层的 S 原子，创建了 Si 掺杂模型，真空层厚度 20Å；接着采用 **MedeA-VASP** 模块中采用密度泛函 DFT 的方法，对体系进行结构优化，采用 PAW 赝势、rPBE 泛函、DFT-D3 范德华力场修正、截断能 400eV；结构优化和 DOS 计算中的 k 点设置分别采用 3x3x1 和 12x12x1。在 VASP 中的电场计算中，考虑了偶极矩校正，计算了体系偶极矩。

3. 结果与讨论

3.1 结构优化及稳定性研究：MoS₂ 掺杂 Si 结构

作者采用 **MedeA-VASP** 模块优化 MoS₂ 掺杂 Si 结构，见图 1。图 1(a)中，Si 与三个 Mo 原子成键，Si-Mo 平均键长 2.317 Å，比 S-Mo 键长（2.415 Å）稍短，导致 Si 原子在 S 平面上凹下去。同时计算了 Si 掺杂 MoS₂ 部分态密度（PDOS），见图 1(b)，Si 3p 轨道和 Mo 4d 轨道在费米能级附近强杂化。

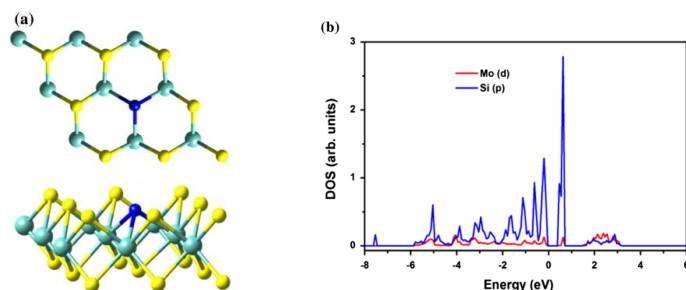


图 1 (a) Si 掺杂 MoS₂ 结构；(b) Si 掺杂 MoS₂ PDOS. S 黄色，Mo 青绿色，Si 蓝色

作者还采用了 VASP 对 Si 掺杂 MoS₂ 体系进行了第一性原理分子动力学研究其热力学稳定性，温度 500K，时间步长 2fs，弛豫时间 4ps，发现即使在此高温下，此结构仍维持稳



定，可确认此掺杂结构在室温下也是稳定的。

3.2 光气吸附 Si 掺杂单层 MoS₂ 体系的结构、吸附能、电子性质研究

作者采用 **MedeA-VASP** 模块计算了光气在 MoS₂ 和 Si 掺杂 MoS₂ 上吸附。光气在 MoS₂ 不同吸附构型见图 2 左。最稳定的结构是光气分子水平吸附在 MoS₂ 上，光气分子距离顶层 Mo 原子 3.270 Å，吸附能为-0.327eV，说明吸附能力较弱。

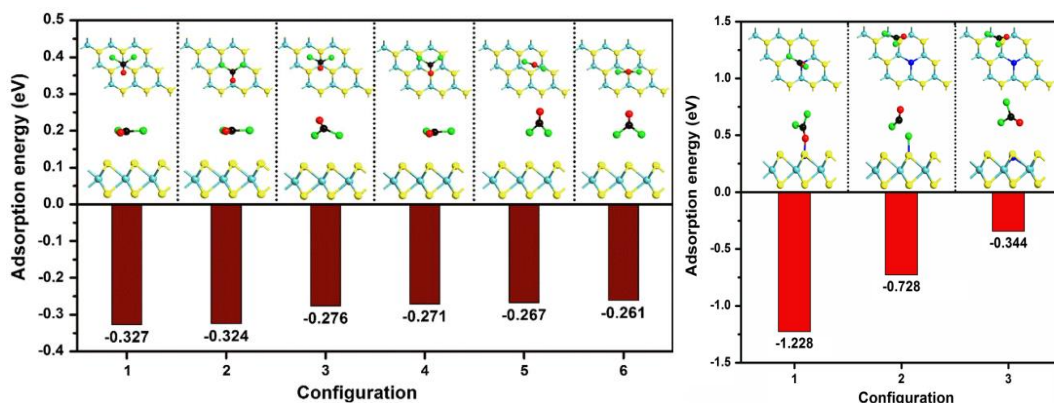


图 2 左图为光气在 MoS₂ 上吸附，右图为光气在 Si 掺杂 MoS₂ 上吸附

随后作者进一步研究了 Si 掺杂 MoS₂ 单分子层对光气吸附的影响。光气吸附结构见图 2 右。光气在 Si 掺杂 MoS₂ 上最佳吸附距离是 1.755 Å，Si 掺杂导致 MoS₂ 对光气吸附增强，吸附能为-1.228eV。光气吸附后，体系会发生电荷再分配，见图 3(a)，O (3.44) 原子电负性大于 Si (1.9)，O 原子吸引电子，导致电荷累积。同时造成 Si 与光气分子之间有很强轨道重叠，见图 3(b)。从图 3(c)中可知，价带和导带边缘向费米能级有轻微的偏移，进一步分析吸附光气的分子轨道可知，转移的电子占据了游离光气分子反键轨道 (π^*)

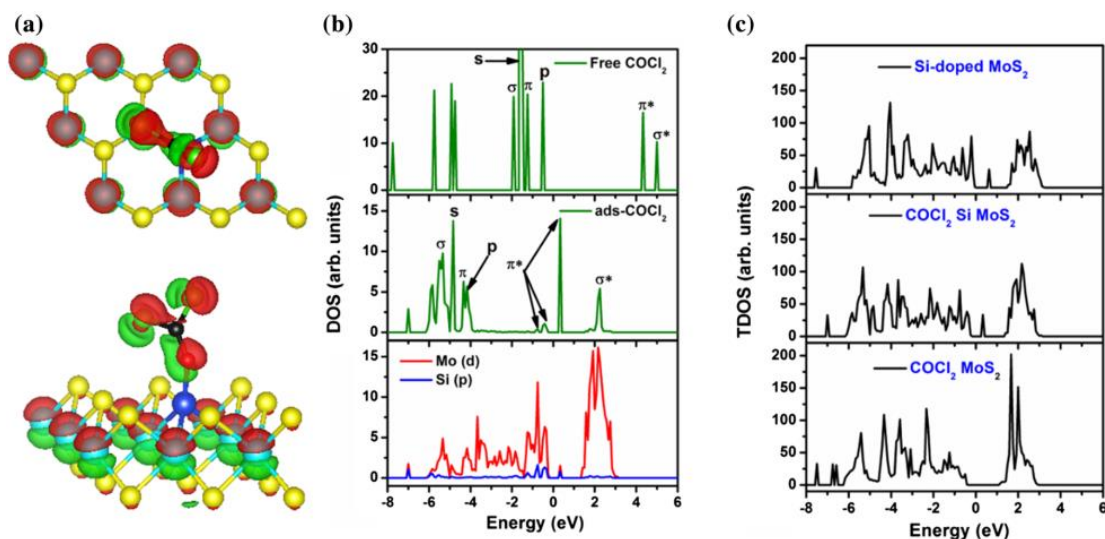


图 3 (a)光气吸附在 Si 掺杂 MoS₂ 上差分电荷密度图；(b) 态密度：光气分子（上）、吸附光气分子 LDOS 投影（中）、单层 MoS₂ 态密度（下）；(c) Si 掺杂 MoS₂ 体系 TDOS（上）、光气吸附在掺杂体系 TDOS（中）、光气吸附在 MoS₂ 体系 TDOS（下）



3.3 外加电场：光气脱附

作者进一步研究外加电场对光气脱附的影响，加入垂直电场-0.6 至+0.6 V/ Å。在 0.1V/ Å 电场强度，由于电荷积累，Si 和光气的结合仍十分强，如图 4(a)所示；而在 0.3V/ Å 电场强度下，电荷流动方向和偶极矩方向相反，在光气和 Si 原子间有电荷损耗区，见图 4(b)；图 4(c)可知，随电场增加，光气分子缺电子，而 Si 掺杂 MoS₂ 中有更多电子聚集。

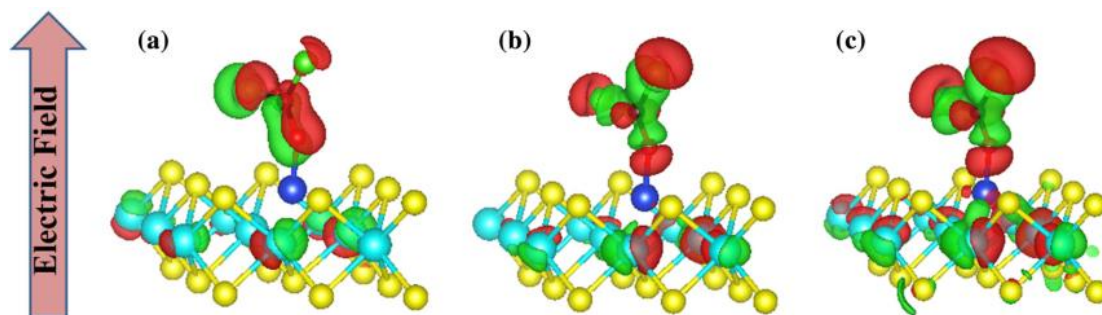


图 4 光气在 Si 掺杂 MoS₂ 上差分电荷密度图，外加电场依次为: (a) 0.1V/Å (b) 0.3V/Å (c) 0.6V/Å

4. 结论

综上，作者通过第一性原理计算研究表明 MoS₂ 中掺杂 Si，由于电荷转移量比较大，光气中的 O 原子和 Si 原子通过 p 轨道杂化形成化学键，可有效吸收光气。而外加电场会使体系失稳，当电场强度达到 0.6 V/ Å，光气分子完全脱附，激活 Si-MoS₂ 光气可逆传感。通过此次研究，我们发现 Si-MoS₂ 将会成为感应光气分子的一种非常有前景的 2D 材料。这为我们日后对二维材料气体传感进行更深层次的研究给出一定理论依据。

参考文献：（对应标准案例-42）

Archana Sharma, Mohd. Shahid Khan, Mushahid Husain. Adsorption of phosgene on Si-embedded MoS₂ sheet and electric field-assisted desorption: insights from DFT calculations. J Mater Sci (2019) 54:11497-11508.

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之二维磁性材料中的应用

空位、应变对单层锑烯可调谐电子和磁性性质的影响

关键词：锑烯、空位掺杂、磁性性质、MedeA VASP、DFT

1. 研究背景

自从磁体发现以来，磁现象激发了人们的好奇心，对磁体的研究和应用促进了人类文件的进步，磁性材料已广泛应用于磁记录和电磁设备中。随着自旋电子学的发展，发现新型磁性材料应用于自旋电子学期间中已成为当务之急。迄今为止，人们对锑烯的几何结构和电子性质、物理性质等进行了大量研究，然而对锑烯的磁学性质研究还不够。本案例中，作者通过第一性原理系统研究了含空位掺杂和平面双轴应变的锑烯磁性性质，重点分析几何性质，电子结构与自旋状态之间的关系，进一步揭示锑烯特征，并预测锑烯具有可调谐磁性性能。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **InfoMaticA** 搜索 Sb 结构并创建单层锑烯结构，随后采用 **Supercell Builder** 创建了 5x5 超晶胞，创建含空穴单层锑烯结构。接着采用 **MedeA-VASP** 模块中采用密度泛函 DFT 的方法，对不同体系进行结构优化，采用 PAW 赝势，截断能 400eV；结构优化和电子性质计算中的 K 点设置分别采用 5x5x1 和 9x9x1。在 VASP 计算中考虑自旋极化，并考虑自旋轨道耦合（SOC）效应，计算了体系电子和磁性性质。

3. 结果与讨论

3.1 锑烯中掺杂空穴

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对含空穴的锑烯进行优化，并分析结构电子性质。锑烯中引入一个中性空位，见图 1。通过计算发现，单层锑烯中引入空位后，晶格常数 l 从 20.60Å 变到 20.39Å， d （1#、2#、3# Sb 原子之间等距）从 4.12Å 减小到 3.45Å。与锑烯原始结构相比，从图 1b 中可看出，在空穴处有电子聚集，说明 Sb 1#、2#、3#原子之间存在成键作用。由价电荷分布可知，三个 Sb 原子通过共享电子形成弱局域键，其本质是铁磁交换相互作用造成。

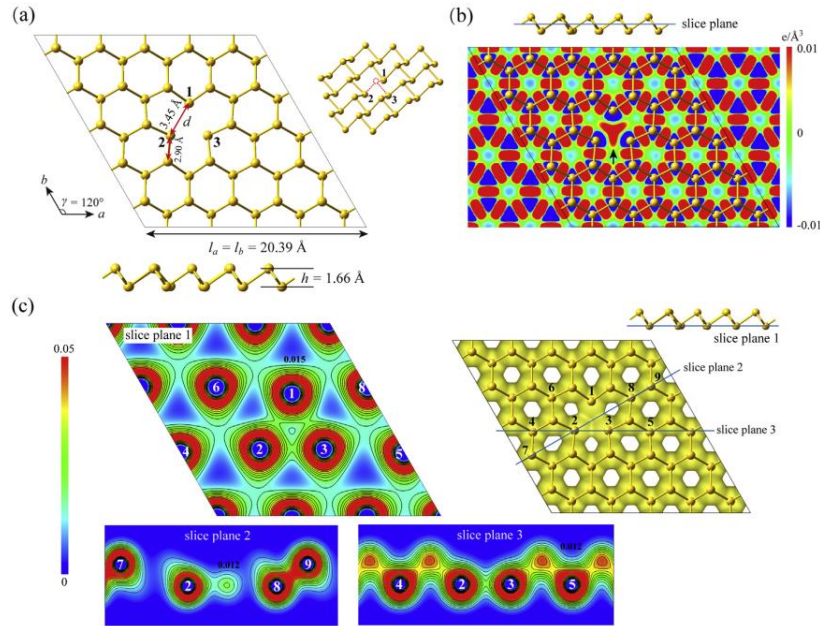


图1 锡烯中空穴掺杂: (a)结构; (b)差分电荷密度; (c)不同面电荷密度分别

作者进一步分析锡烯电子性质能带及电子态密度, 见图2。图2a可知, 空穴处产生两种电子特性, 一是自旋分裂, 另一种是费米能级附近有缺陷带 ($E=0$), 缺陷带存在, 导致锡烯产生新的物理性质; 图2b显示自旋向上和向下的电子在缺陷能带呈不对称性分布, 自旋分裂 $\Delta E_{sp} \sim 0.2 \text{ eV}$, 体系总磁矩为 $10 \mu_B$ 。

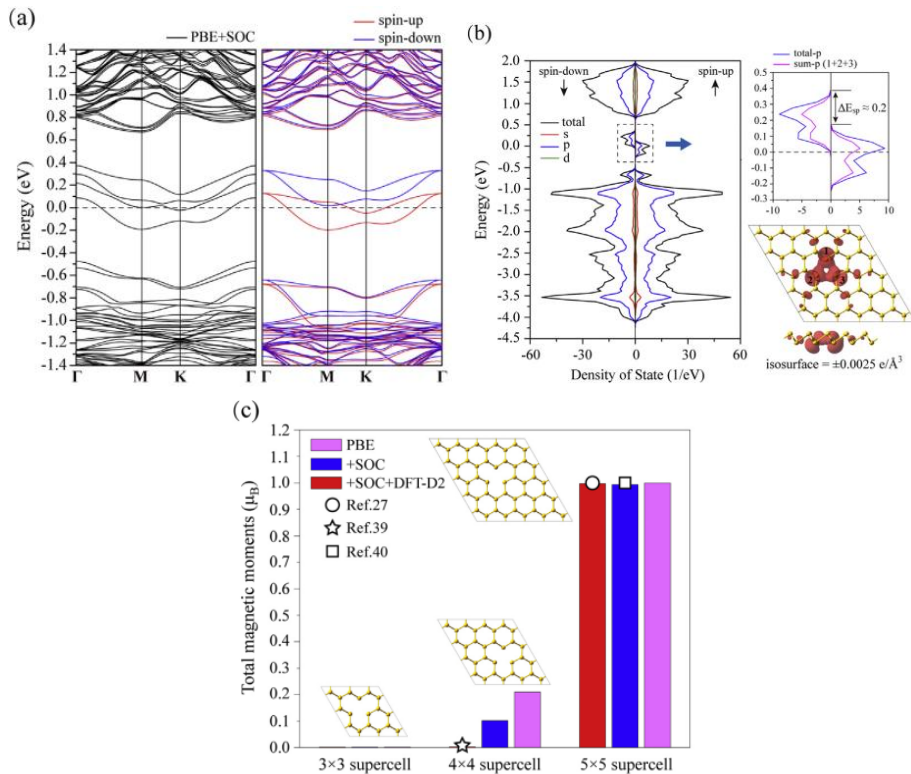


图2 锡烯中空穴诱导磁性: (a)能带结构; (b)态密度; (c)空位浓度对磁性影响



3.2 应变对锑烯影响

接着作者计算了不同应变对含空位锑烯的影响, 见图 3。在压缩应变下, 空穴周围三重对称性不变, 随着应变增大到 4%, 空穴周围三重对称性被破坏, 等边三角形 Sb 原子结构转变为 2#、3# Sb 原子之间距离较大的等腰三角形, 见图 3a。当应变从 -4% 到 3% 时, 电荷密度逐渐减小, 三个 Sb 原子之间键减小; 当应变超过 4%, 2#、3# Sb 原子之间键消失; 同时在较高应变作用下, 体系从铁磁性 (FM) 变为反铁磁 (AFM)。

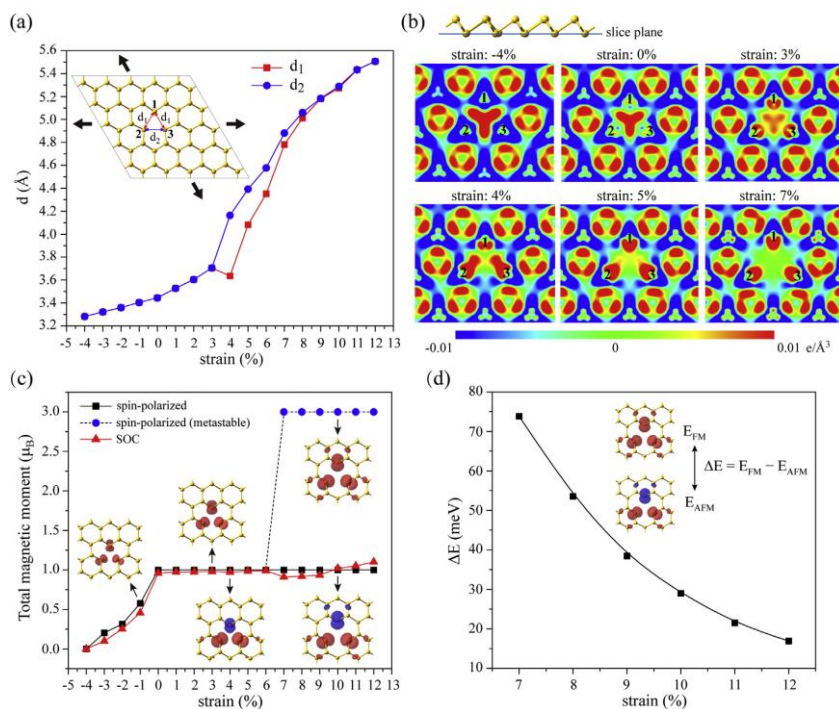
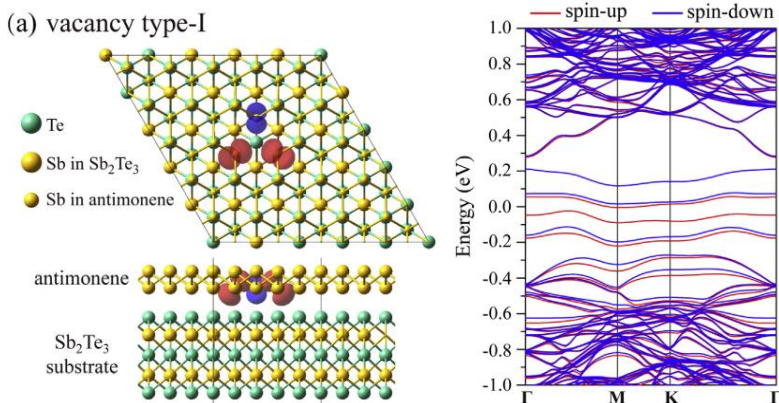


图 3 双轴应变 (a)几何结构; (b)电荷密度分别; (c)磁化电荷密度; (d)稳态 AFM 和亚稳态 FM 能量差

3.3 Sb₂Te₃ 基底上锑烯分析

作者进一步分析含缺陷的锑在基底 Sb₂Te₃ 上的磁性。从图 4 自旋电荷密度分布可知, AFM 构型中, 磁性主要来源于锑烯空穴附近的三个 Sb 原子; 自旋分裂缺陷能带在费米能级附近。锑烯有两种空穴类型, 都具有半导体特性, 而锑烯中空位产生的磁性, 几乎不受 Sb₂Te₃ 基底的影响。



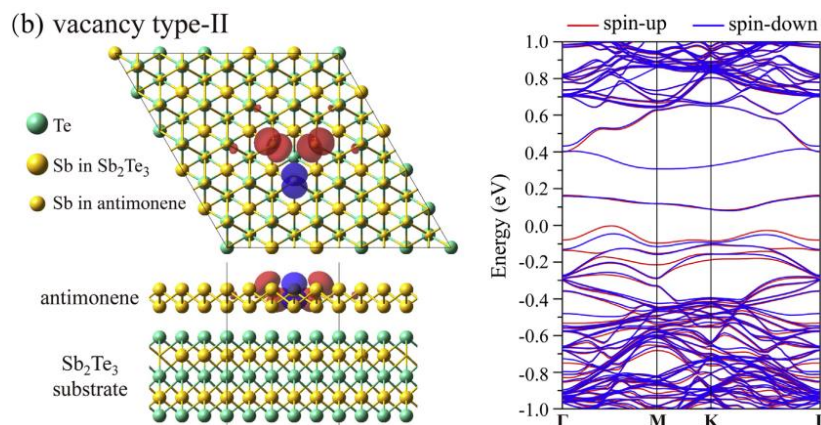


图 4 Sb₂Te₃(001)基底上锑烯 (a) vacancy tpe-I; (b) vacancy type-II

4. 总结与展望

本案例中，作者通过第一性原理分析了含空位锑烯结构、电子性质及磁性性质。锑烯中引入空位，可将体系转变为总磁矩为 1 μ_B 的半磁性金属，其磁性来源于空穴附近的未充满的自旋极化 p 电子，通过铁磁交换作用形成弱键。单层锑烯掺杂空穴后具有可调的磁电子性质。本案例的研究具有非常重要的科学意义，有助于进一步分析低维自旋电子器件。

参考文献：（对应标准案例-46）

Xing Fan, Yu Li, Liumei Su, Kuan Ma, Junqin Li, Han Zhang. Theoretical prediction of tunable electronic and magnetic properties of monolayer antimonene by vacancy and strain. Applied Surface Science 488(2019) 98-106

使用 **MedeA** 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之二维异质结中的应用

利用空位和原子掺杂调整 $g-C_3N_4/WSe_2$ 范德华 异质结构的能带排列和磁光性质

关键词: $g-C_3N_4/WSe_2$ 异质结、原子掺杂、光学特性、磁性

1. 案例背景

二维石墨碳氮化物 ($g-C_3N_4$) 由于其良好的物理化学和光化学稳定性、适当的储氢能力、光催化和生物降解能力, 在能源、生物和电子领域显示出潜在的应用。然而, 由于有限的可见光吸收以及搞得电子-空穴复合率阻碍了 $g-C_3N_4$ 光催化性能的提高。最近, 二维异质结由于其于界面电荷转移而表现出明显的界面耦合效应, 可以显著地调整能带结构, 促进电子-空穴对的空间分离。另一方面, 在二维异质结中引入空位缺陷以及 p 型或 n 型掺杂也是进一步调节其电子结构和物理性质的有效方法。本文系统地报道了空位缺陷以及 p 型或 n 型掺杂对 $g-C_3N_4/WSe_2$ 异质结能带结构、磁性和光学性质的影响。二维 $g-C_3N_4/WSe_2$ 异质结中的界面缺陷工程将有助于自旋电子学和光电子学的发展。可调谐的能带结构和载流子的有效空间分离对于设计优异的光电器件非常重要。

2. 建模与计算方法

通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 $g-C_3N_4$ 和 $2H-WSe_2$ 结构, 随后用 **Supercell Builder** 创建 $3 \times 3 WSe_2 (001)$ 和 $2 \times 2 g-C_3N_4 (001)$ 超胞, 在使用 **Interface Builder** 模块构建 $g-C_3N_4/WSe_2$ 异质结。使用 **MedeA-VASP** 模块进行结构优化, K 点选取 $4 \times 4 \times 1$, 截断能为 500 eV, 能量和收敛准则分别为 10⁻⁵eV 和 0.01 eV/Å。采用自旋极化 (SP) 获得优化的几何结构, 利用自旋轨道



耦合 (SOC) 计算电子结构的性能。电子结构和光学性质计算的 K 点分别为 $9 \times 9 \times 1$ 和 $14 \times 14 \times 1$ 。计算过程考虑范德华作用力, 采用 DFT-D3 计算。

3. 结果与讨论

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对 2H-WSe_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 单层进行优化, 并构建 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结。 WSe_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 单层的直接带隙分别约为 1.250 eV 和 2.115 eV。其中 WSe_2 单层的价带顶和导带底主要由 W 5d 和 Se 4p 态贡献, 而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 单层的价带顶和导带底主要来源于 N 2p 和 C 2p 态贡献。

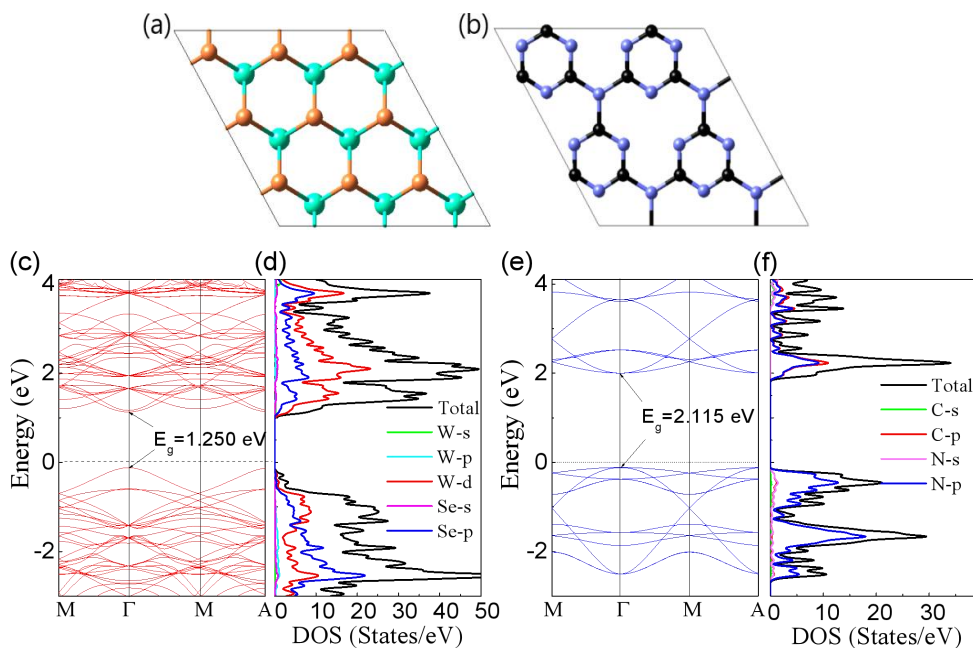


图1. (a) WSe_2 单层和 (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 单层的优化结构。考虑 SOC 的 (c, d) WSe_2 单层和 (e, f) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 单层的能带结构和投影态密度。

通过异质结界面不同原子对位关系, 构建了 4 种异质结构 (图2), 其中 D 构型具有最低的形成能。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结拥有 1.101 eV 的直接带隙, 且表现为 I 型能带排列, 在异质结的界面存在着从 WSe_2 到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层的电子转移。此外, 对于 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构, 吸收光谱变得更强, 并扩展到整个紫外-可见光能量



范围 (图3)。

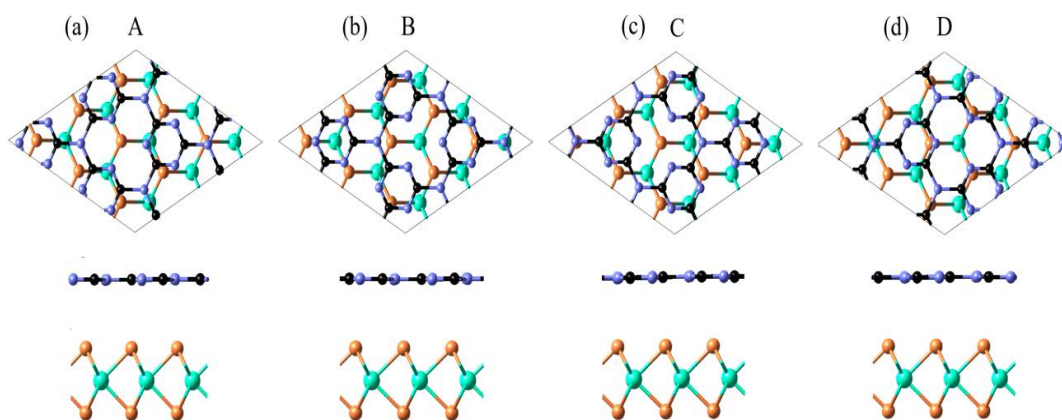


图2. 四种g-C₃N₄/WSe₂异质结构的俯视图和侧视图。

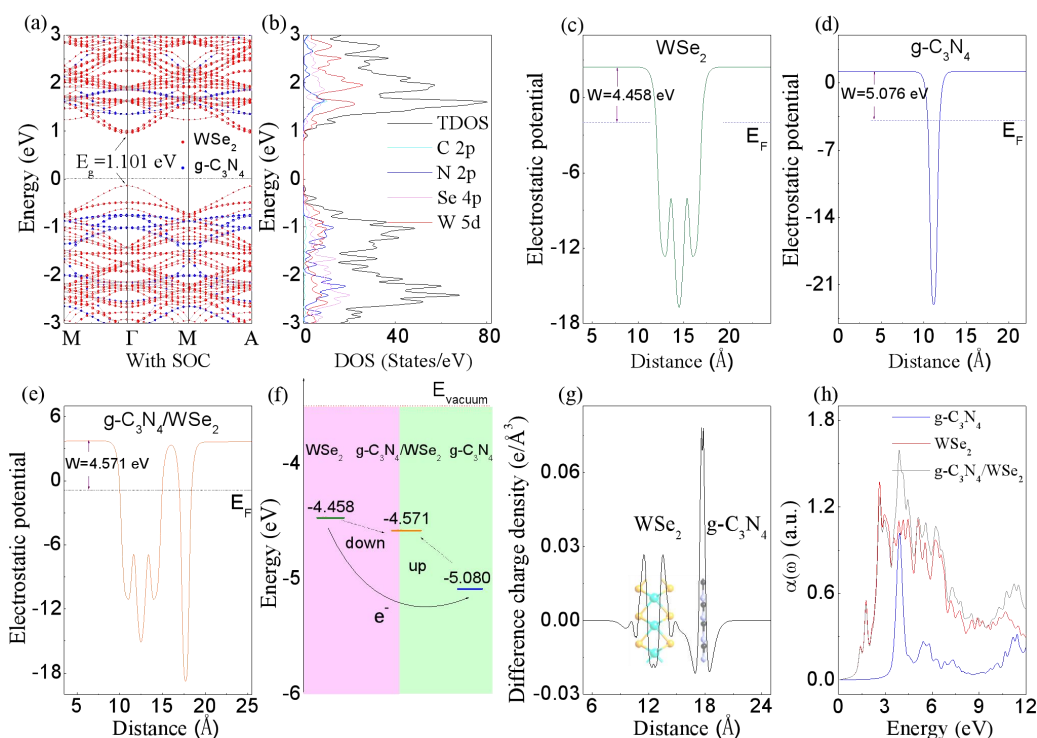


图3. (a, b) 原始g-C₃N₄/WSe₂异质结构的能带结构和投影DOS。(c) WSe₂, (d) g-C₃N₄单层和 (e) g-C₃N₄/WSe₂异质结构的静电势。(f) 异质结构形成过程中电子的转移方向和费米能级的位置。(g) g-C₃N₄和WSe₂单层以及g-C₃N₄/WSe₂异质结构的电荷密度和 (h) 光吸收。

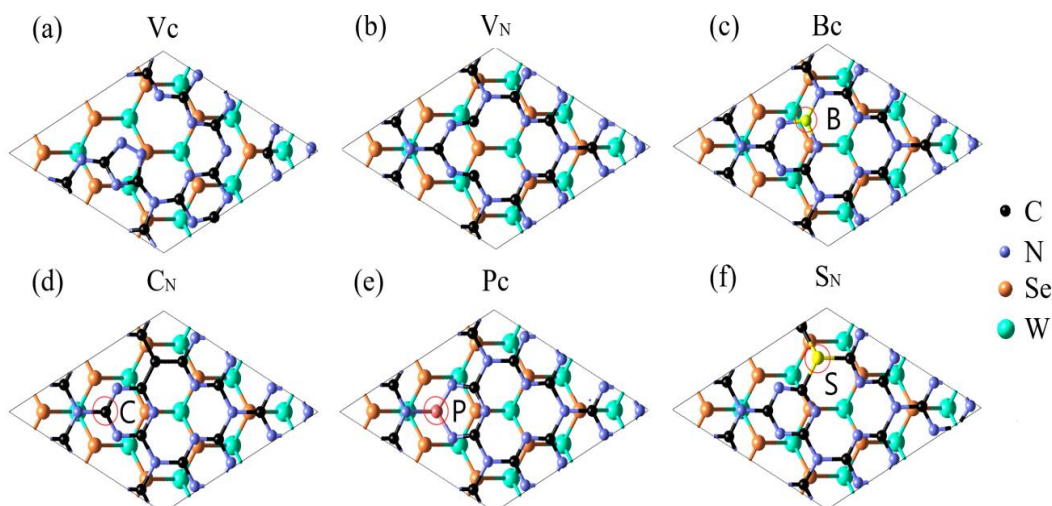


图4. 具有 (a) VC、(b) VN、(c) BC、(d) CN、(e) PC和 (f) SN的g-C₃N₄/WSe₂异质结俯视图。

构建了不同的空位缺陷及原子掺杂的g-C₃N₄/WSe₂异质结构 (图4)，发现B_C (-2.21 eV) 和P_C (-0.641 eV) 掺杂具有较低的结合能，表明p型或n型掺杂在能量上是有利的，并且在g-C₃N₄/WSe₂异质结构的实验中容易实现。在B_C和C_N掺杂下，g-C₃N₄/WSe₂异质结显现磁半金属特性 (图5)，分别诱导0.947 μ_B 和0.844 μ_B 的磁矩。B⁻、P⁻和S的掺杂导致g-C₃N₄/WSe₂异质结中的 p_x ， p_y 轨道或 d_{yz} ， d_{zx} 轨道的部分双简并释放 (图6)。与空位掺杂的情况一致，g-C₃N₄和WSe₂层中的p型或n型原子掺杂不会显著改变相邻层的电子性质。

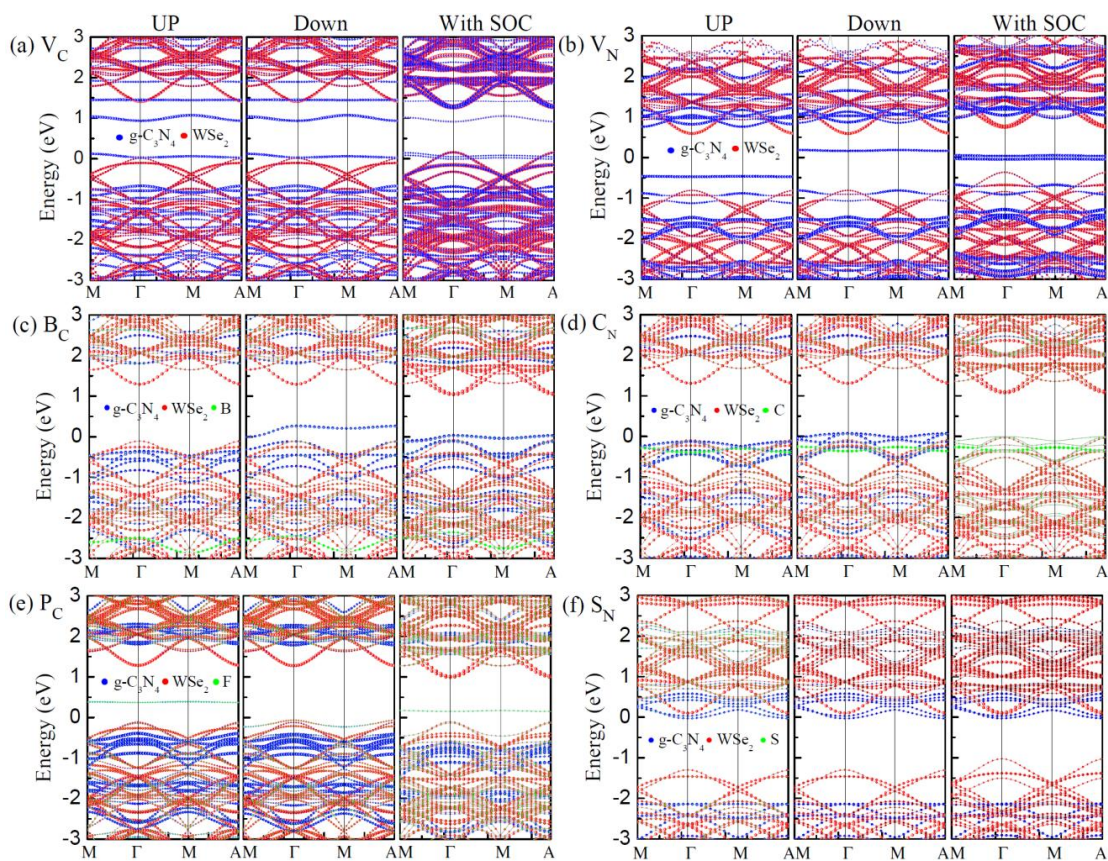
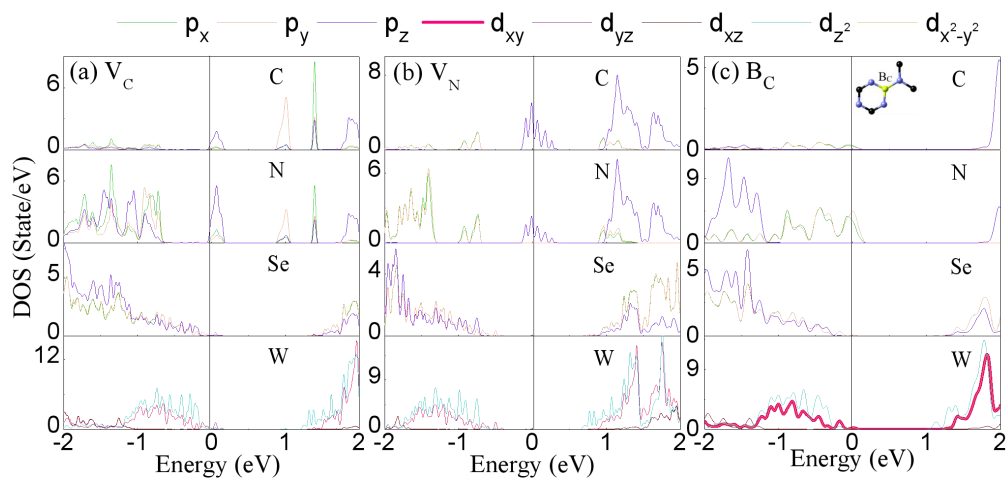


图5. g-C₃N₄/WS₂异质结在 (a) VC、(b) VN、(c) BC、(d) CN、(e) PC和 (f) SN中的能带结构。



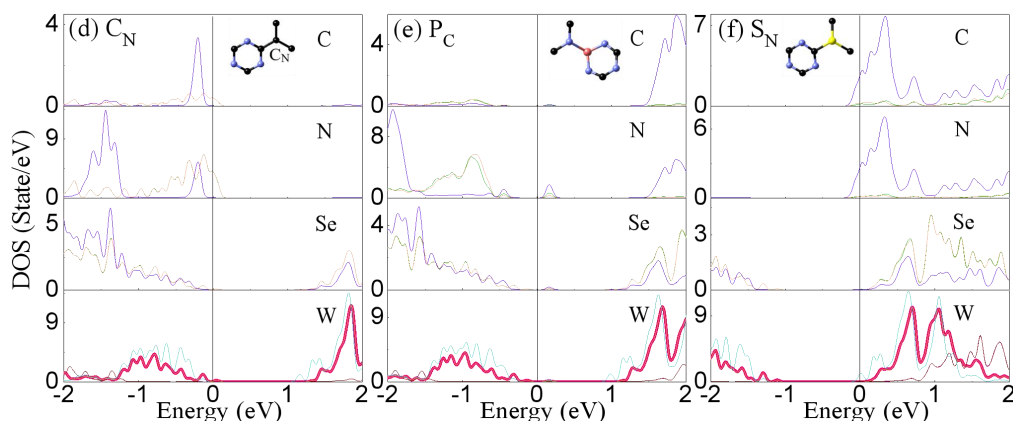


图6. 考虑SOC时g-C₃N₄/WSe₂异质结在 (a) VC、(b) VN、(c) BC、(d) CN、(e) PC和 (f) SN中的投影DOS曲线。

对于V_C、V_N、p型 (B_C、C_N) 和n型 (S_N) 掺杂的g-C₃N₄/WSe₂异质结，价带顶主要由WSe₂层贡献，而导带底主要来自g-C₃N₄层 (图7和表1)。这意味着能带排列从 I 型转换为 II 型，促进了光生载流子的有效分离，可用于有效设计新型光电器件。

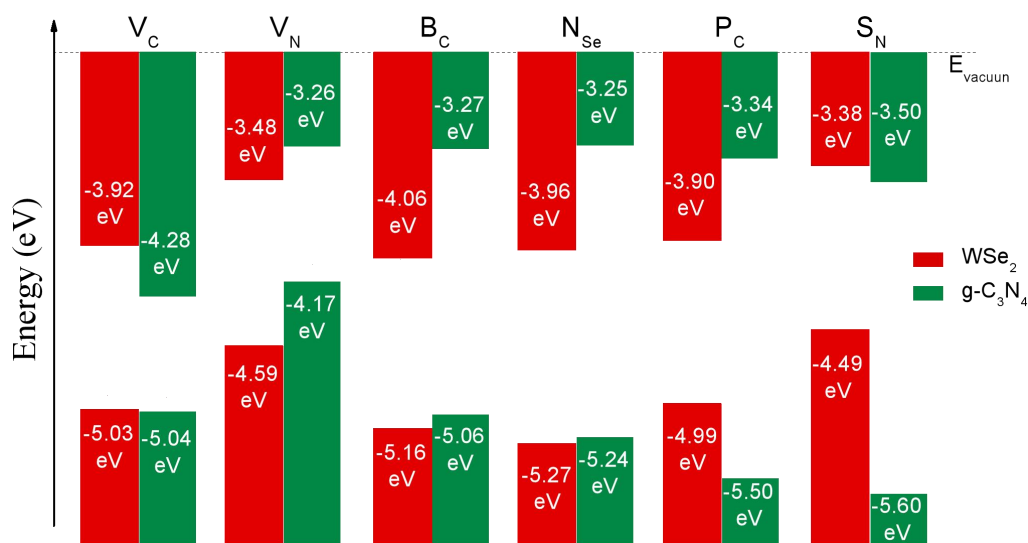


图7. 考虑SOC时VC、VN、BC、CN、PC和SN中WSe₂和g-C₃N₄层相对于真空能级的能带排列。

表 1. WSe₂ 和 g-C₃N₄ 层的能带边缘、CBM 和 VBM 中的自旋分裂 (Δc 和 Δv)、具有不同空位和 p 型或 n 型掺杂的 g-C₃N₄/WSe₂ 异质结构的带隙 (E_g) 和带排列类型。

	Band Edges (eV)								
	System	WSe ₂		g-C ₃ N ₄		E_g (eV)	Type	Δc (meV)	Δv (meV)
		CBM	VBM	CBM	VBM				
	pristine	0.963	-0.138	1.349	-0.750	1.101	I	28	478.1



vacancies	V_C	1.264	0.158	0.905	0.147	metal	II	27.7	479.2
	V_N	0.743	-0.365	0.964	0.050	0.337	II	28.3	477.6
p-type doping	B_C	1.070	-0.070	1.814	0.030	half-metal	II	27.8	478.9
	C_N	1.274	-0.031	1.988	0.001	half-metal	II	27.8	480.0
n-type doping	P_C	0.989	-0.106	1.550	-0.612	1.095	I	27.0	469.3
	S_N	0.084	-1.025	-0.031	-2.136	metal	II	28.0	477.5

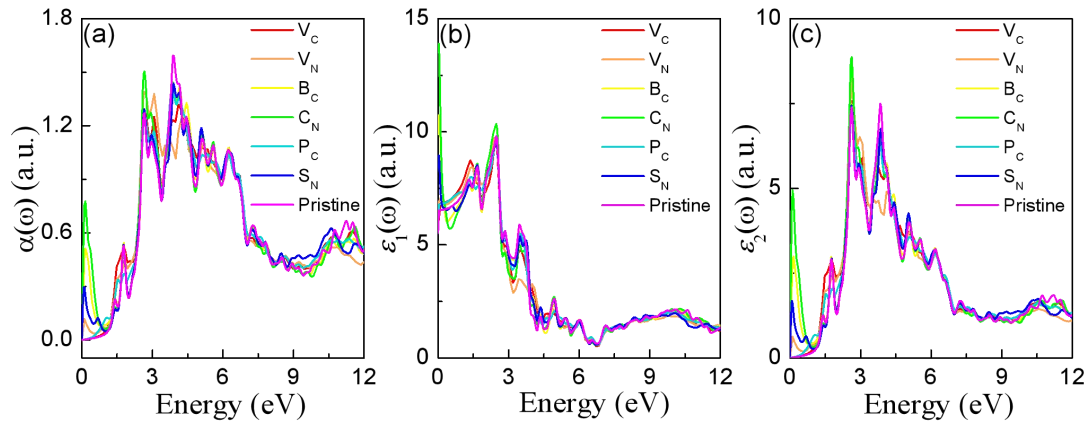


图8. 计算了VC、VN、BC、CN、PC和SN中的复介电函数的 (a) 光吸收系数, (b) 实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和 (c) 虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 。

原始的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构的光吸收边约为 1.3eV, 但掺杂构型在 0~1.5eV 的低能区存在较强的光吸收。此外, 还可以观察到明显的光吸收边红移现象。随着光子能量的增加, 介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)$ 的强度先增大后减小, 并在高能区保持一个恒定值, 这表明在该能量范围内光的强吸收是可能的。此外, 光吸收与介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 有关, 两者具有相似的光谱特征, 其峰值略微向下移动 (图 8)。

4. 总结与展望

通过第一性原理计算, 详细研究了空位和原子掺杂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构的电子结构、磁性和光学性质的影响。结果表明, 原始的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构呈现出 I 型带排列, 直接带隙为 1.101eV。具有 VC 构型的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构由于部分未配对电子的存在, 可以诱导自旋磁矩, 并在光吸收极限附近表现出较强的吸收峰。在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构中可以实现 p 型或 n 型原子掺杂, 并且



基于计算的形成能在能量上是有利的。通过对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构进行原子掺杂，可以获得一定的自旋磁矩，使其成为发展自旋电子学的优良材料。在具有 VN、BC、CN 和 PC 构型的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构中，可以观察到带排列从 I 型向 II 型的转变，这将促进光生电子-空穴对的分离。缺陷 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ 异质结构具有优异的电学、光学和磁学性能，在自旋电子学、光电子和磁光器件领域具有广阔的应用前景。

参考文献：（对应标准案例-88）

Wang C, Ye J, An Y. Tailoring the band alignment and magnetic and optical properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WSe}_2$ van der Waals heterostructures by vacancies and atomic doping[J]. Modern Physics Letters B, 2021: 2150525.

使用MedeA模块：

- MedeA-Environment
- MedeA-VASP



MedeA 在半导体材料之二维材料中的应用

掺杂和宿主相互作用对 Ce 掺杂 WS_2 单层的电子结构和光学性质影响

关键词： WS_2 、镧系元素掺杂、光学性质、电子结构

1. 案例背景

镧系元素由于其特异的光学、电子和磁性引起学者广泛关注。值得注意的是，镧系元素的光学和磁性可通过掺杂传递到主体材料中。过去几十年里，镧系元素被广泛嵌入无机晶格中以实现广泛应用，如照明、电子显示器、成像、激光中等。此外，通过掺杂剂与主体材料之间相互作用，镧系掺杂剂的光学和电子性质可通过主体材料的晶体场进行改性。二维过渡金属二硫族化合物（TMDs）替代镧系元素掺杂有望成为设计特定光学、电学及光电特性 TMDs 的一种候选材料。了解镧系掺杂剂与 2D TMDs 直接相互作用是需深入研究的关键问题。本研究中，作者对 WS_2 中 Ce 掺杂剂和单层之间的相互作用进行了研究。实验及理论证明 Ce 原子掺入 WS_2 晶格的 W 位点，单层 WS_2 晶体场有效地分裂 Ce 掺杂剂电子带轨道，分裂的电子带结合单层的空穴形成 Ce- WS_2 激子。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 中 **InfoMaticA** 数据库搜索到 WS_2 结构，用 **Supercell Builder** 功能创建 $5 \times 5 \times 1$ 的 WS_2 超晶胞，之后用 **Substitution search** 功能生成 WS_2 掺杂 Ce 体系（Ce- WS_2 ），为避免相邻的周期性相互作用，层与层之间的真空距为 20 Å。作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法，开自旋极化，优化 Ce- WS_2 体系，其中 Ce f 轨道加 U， $U_{\text{eff}} = 5$ eV，能量、力收敛标准分别为 10^{-6} eV 和 10^{-2} eVÅ⁻¹，随后计算能带结构、态密度等电子性质。



3. 结果与讨论

3.1 实验研究

作者通过 PVD 方法合成了单层 Ce-WS₂ 纳米片，随后采用 Raman、XPS、STEM 和 EDS 等方法测试合成的单层 Ce-WS₂ 纳米片。从图 1b 可知，Ce 原子通过取代 W 原子进入 WS₂ 体系中，图 1d EDS 光谱中 Ce 相关峰的存在进一步证实 Ce 原子成功掺入；图 1 e-g EDS 元素图谱，显示 Ce-WS₂ 单层中 W、S 和 Ce 元素具体分布情况。

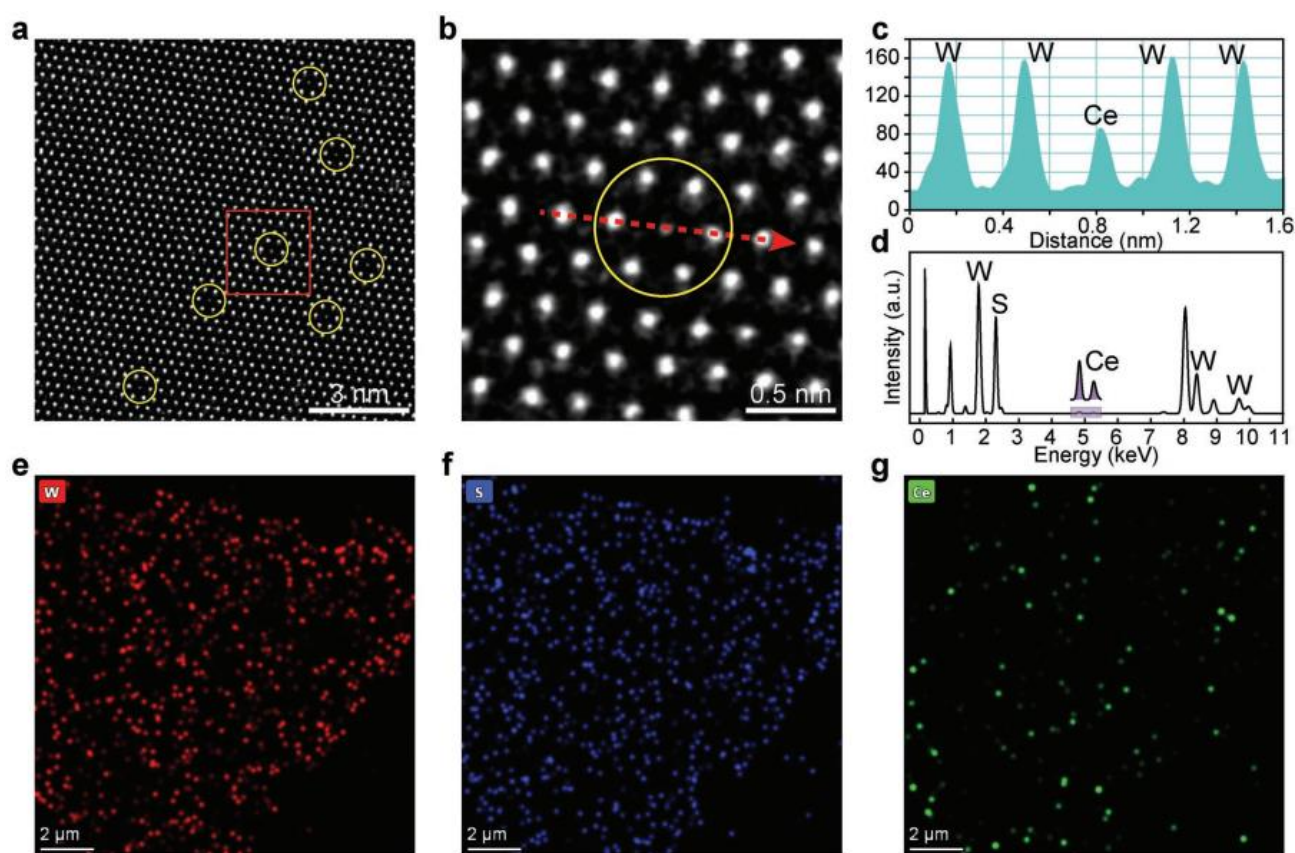


图 1 (a) Ce-WS₂ 单层 HAADF STEM 图像，Ce 原子黄色圆圈；(b) 放大(a)中红框区域；(c) 沿着(b)中红色虚线对应的元素；(d) Ce-WS₂ 单层 EDS 光谱；(e-g) Ce-WS₂ 单层中相同区域 EDS 空间分布图

随后对原子结构进行 STS 光谱分析，见图 2。从图 2a 中可知，红色圆圈所标记的缺陷是 Ce 取代 W（即 Ce_w），而纯 WS₂ 中无此类缺陷。图 2b 中，WS₂-clean 结构，STS 光谱呈 U 形，其中平台代表带隙；而 Ce_w 体系（图中红色线）带隙中有 4 个缺陷态，分别标记为 A、B、C、D 相对于费米能级分布 ≈ 0.76 、 0.70 、 0.40 及 -1.40 eV。图 2e 中，Ce_w 周围，导带最小值 CBM 会发生变化，随着 tip-Ce 水平距离从 1.0 增加到 3.0 nm，CBM 与费米能级之间能



量差增大到 0.87 eV, 且随着 tip-Ce 水平距离增大而保持不变。根据计算应变与能带结构之间关系, 压缩应变的增加不仅使单层 WS_2 的 CBM 从 K 点转变为 Q 点, 而且使其带隙缩小, CBM 接近费米能级。这些现象与纯单层 WS_2 到导带最小值 (CBM) 相反, 可能是由 Ce 掺杂剂引起的压缩应变导致。

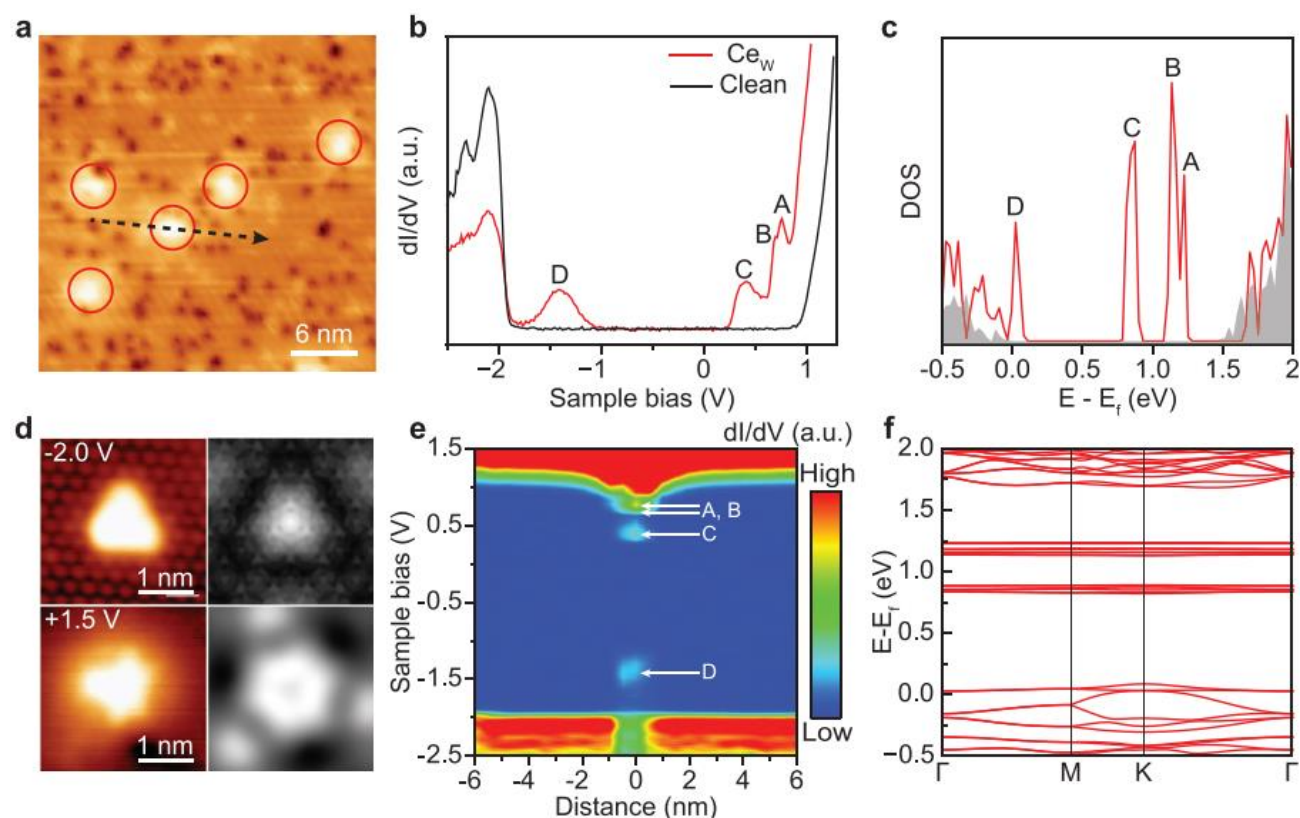


图 2 (a)在+3.0 V 下, Ce-WS_2 单层 STM 图像; (b)洁净区和 Ce_w 收集的 STS 光谱; (c)DFT 计算 Ce-WS_2 DOS 图; (d)左: Ce_w 实验 STM 图像, 右: 相同能量下 Ce_w 模拟 STM 图像; (e)沿(a)中标记黑色虚线箭头的 STS 等值图; (f)DFT 计算 Ce-WS_2 能带结构

3.2 理论计算

为更深入分析 Ce-WS_2 体系, 作者通过 **MedeA Environment** 构建了 Ce 掺杂 WS_2 单层结构, 见图 3, 其中 Ce 掺杂在 W 位置; 随后采用 **MedeA VASP** 模块优化体系并计算体系能带结构和态密度。从图 4 中可知, Ce-f 部分对掺杂剂中 mid-gap states 贡献占主导; Ce-d 贡献较少。另一方面, mid-gap D 态主要来自于 S 原子的 p 轨道、W 原子 d 轨道, 仅一小部分来自于 Ce 电子态。

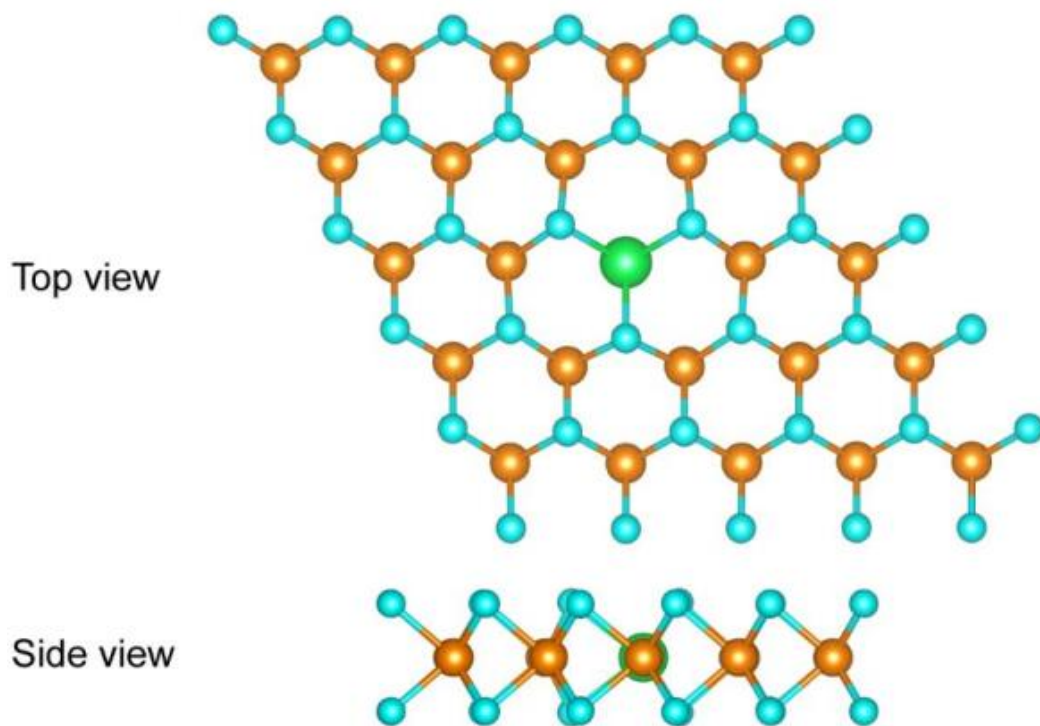


图 3 优化后 Ce 掺杂 WS₂ 单层结构

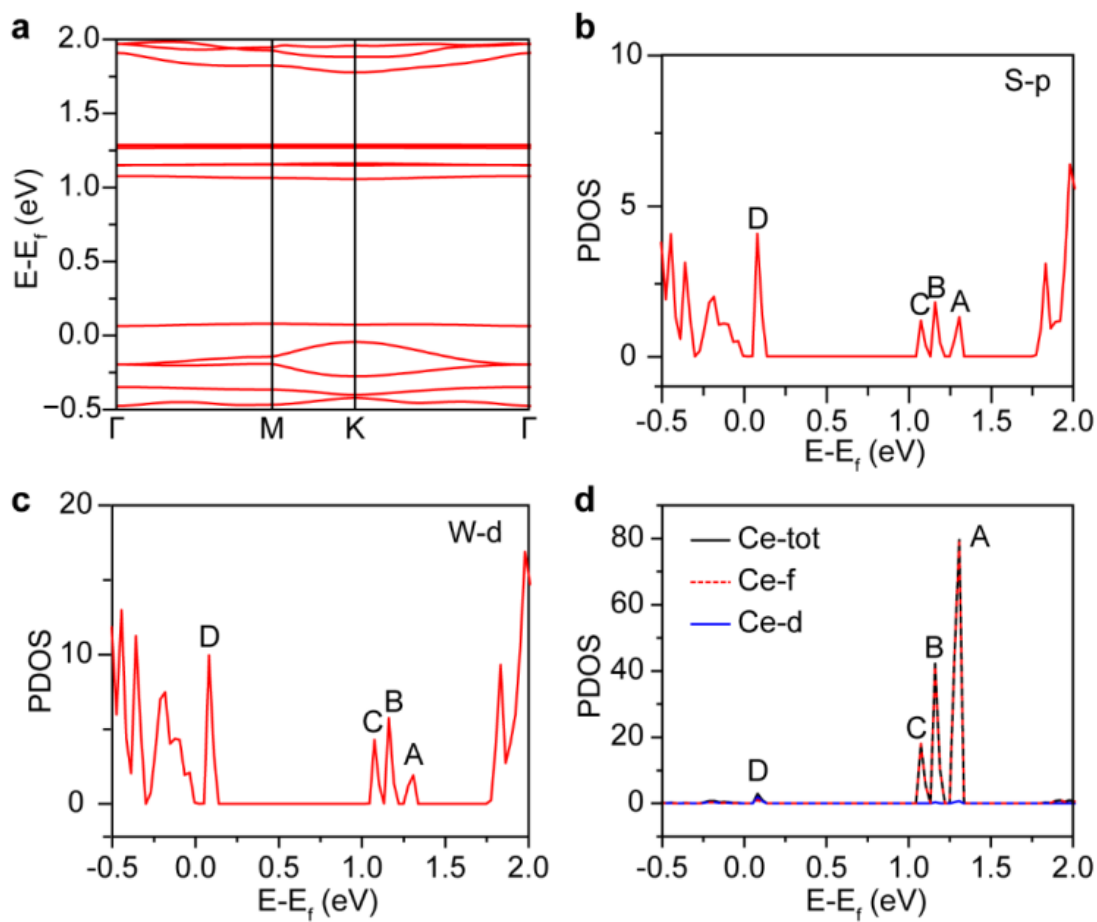


图 4 (a)未考虑 SOC 效应的单层 Ce-WS₂ 能带结构；(b-d)未考虑 SOC 效应下，Ce-WS₂ 的 S-p、W-d 以及 Ce-f 和 d 轨道的 PDOS 曲线



作者结合 STM、STS 光谱等实验表征方法，通过理论计算发现，图 2b 中缺陷态 A、B、C、D 与图 4 中 PDOS 相对应，且 A、B 和 C 主要来自 Ce 原子 f 轨道，D 主要来自于 W 原子 d 轨道和 S 原子 p 轨道。图 2f 中，单层 Ce-WS₂ 的能带结构表明中间能隙态 A、B 和 C 由几个分裂的电子能带构成。结果表明，单层 WS₂ 的晶体场可以有效地分裂 Ce 原子 f 轨道的电子带，从而富集 Ce-WS₂ 的激子配合物。

4. 总结与展望

本案例中，作者对 WS₂ 中 Ce 掺杂剂和单层之间的相互作用进行了研究。结合 DFT 计算，原子解析 STEM 和 STM 测量证明 Ce 原子被掺入 WS₂ 晶格中 W 位点处。STS 光谱与 DFT 计算表明单层 WS₂ 晶体场能有效地分裂 Ce 掺杂剂的 f 轨道能级，分裂能级中的电子可与 Ce 掺杂 WS₂ 的价带最大值中的空穴结合，形成光学明亮的激子。这项工作意味着单层 WS₂ 晶体场可以有效地分裂镧系元素的能级，有利于应用到基于稀土掺杂 TMD 的光学、电子和光电器件的设计和制造中。

参考文献：（对应标准案例-144）

Caixia Ren, Jiangbo Reng et al. Understanding dopant–host interactions on electronic structures and optical properties in Ce-doped WS₂ monolayers. *Advanced function Materials*, 33 (2023) 2301533

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP



MedeA 在半导体材料之氮化物中的应用

Ta₂N₃ 热动力学和力学稳定性的第一性原理研究

1. 研究背景

高温高压下 (high P - T) 合成的氮化物在诸多应用领域中都具有巨大的应用前景。例如立方氮化硼就是世界上硬度排行第三的物质, 其它的此类材料也具有非常高的硬度。氮化钽 (Ta₂N₃) 就是最近利用高温高压条件合成的一种具有高硬度和抗断裂的材料。

在本案例中, 作者首先通过 **MedeA-VASP** 模块, 采用 PBE 泛函计算了四方晶型和正交晶型 Ta₂N₃ 的晶体结构, 并对比分析了两种晶型的电子结构, 包含态密度 (Density of State, DOS) 和电荷密度 (Total charge density) 结果。然后通过 **MedeA-MT** 模块计算了两种晶型及 O 取代的多种单晶弹性常数并分析了其稳定性。计算结果显示 0Pa 下, 四方型 Ta₂N₃ 比正交型具有更低的能量, 但在加压条件下, 可能会诱导 Ta₂N₃ 由四方型转变为正交型发生相转变, 而且少量的氧取代氮原子可以起到稳定 Ta₂N₃ 的正交型结构的作用。

2. 计算结果与讨论

2.1 晶体结构

晶体结构是一切性质研究的基础, 因此在此文献中, 研究者使用了多种方法来确定 Ta₂N₃ 两种晶型的结构。首先, 作者采用 **MedeA-VASP** 模块对数据库中正交型和四方型 Ta₂N₃ 进行了结构优化, 结果显示晶格参数与实验基本一致, 但 N 原子的坐标与实验中有差别 (如表 1), 这是由于实验中散射能力的限制无法检测到精确的原子位置。

表 1 四方型和正交型 Ta₂N₃ 晶体中的原子位置

TABLE I. First-principles predicted internal atomic coordinates of orthorhombic and tetragonal Ta₂N₃. Numbers shown in parentheses are experimental data from Ref. [9].

Phase	Atom	x	y	z
Orthorhombic	Ta1 (4c)	0.313 (0.313)	-0.021 (-0.020)	1/4
	Ta2 (4c)	0.505 (0.505)	0.306 (0.307)	1/4
	N1 (4c)	0.875 (0.875)	0.046 (0.025)	1/4
	N2 (4c)	0.549 (0.585)	0.879 (0.890)	1/4
	N3 (4c)	0.200 (0.201)	0.220 (0.248)	1/4
	Ta1 (2g)	1/2	0	0.756
Tetragonal	N1 (2g)	1/2	0	0.140
	N2 (1c)	1/2	1/2	1/2

接着, 作者又计算了 Ta₂N₃ 在不同晶体结构下的体积和能量。结果发现, U₂S₃-type 的 Ta₂N₃ 结构具有最低的能量和最高的密度 (如图 1)。

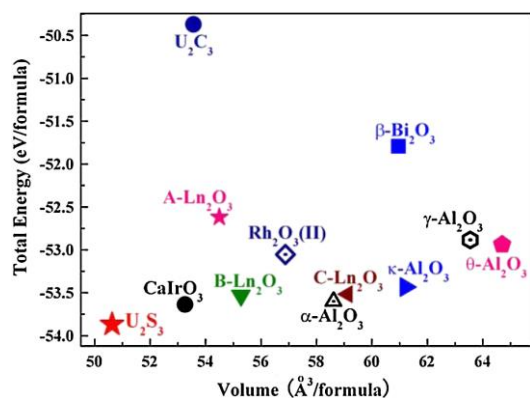


图 1 Ta₂N₃在不同晶体结构下的体积和能量

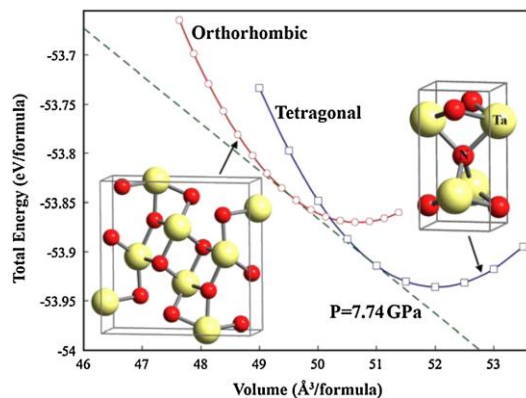


图 2 U₂S₃-type 和 Rh₃P₂-type 两种结构的能量-体积关系曲线

最后，作者以晶胞三边长度、角度和原子位置为变量，随机生成了 30 个含有 5 个原子的 Ta₂N₃ 单胞和 30 个含有 10 个原子的 Ta₂N₃ 单胞，分别采用 **MedeA-VASP** 对 60 种结构进行优化。结果发现与 Rh₃P₂ 结构相似的四方型 Ta₂N₃ 结构具有比 U₂S₃-type 的正交型 Ta₂N₃ 结构具有更稳定的能量。为了对比两种结构，作者在图 2 中计算了他们的能量-体积关系曲线 (Energy-volume, *E-V*)。根据图 2，作者推测在加压的条件下，Ta₂N₃ 具有由四方型向正交型结构相转移的趋势。此推测与实验中高压条件下没有发现四方型结构的现象一致。以下均采用正交型 U₂S₃-type 和四方型 Rh₃P₂-type 两种结构进行计算。

2.2 电子结构

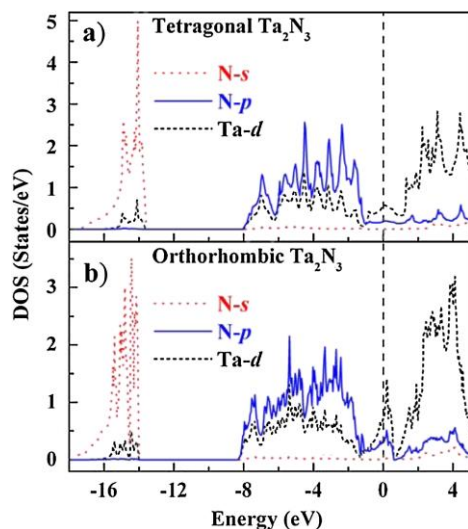


图 3 Ta₂N₃两种晶体结构的态密度(DOS)图

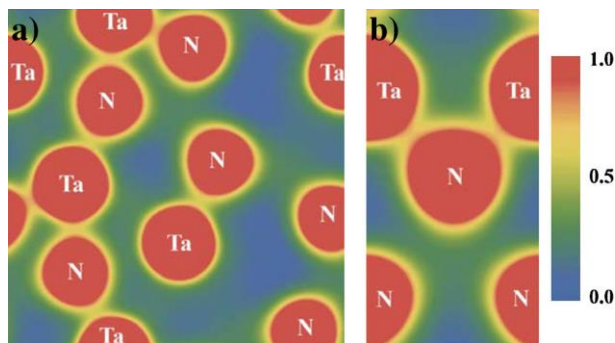


图 4 Ta₂N₃两种晶体结构的总电荷密度图(*e/Å*)，其中 (a)为正交型 Ta₂N₃ (001)面；(b)为四方型 Ta₂N₃ (010)面

在本案例中，作者又通过 **MedeA-VASP** 模块对以上两种晶型结构进行电子性质研究：态密度和电荷密度 (如图 3 和图 4)。态密度结果表明两种晶型的 Ta₂N₃ 在费米能级处均有少量态密度，呈现出金属态。但是，在四方型 Ta₂N₃ 费米能级处的态密度值比正交型 Ta₂N₃ 值高，可以说明四方型结构更稳定。两种结构中，都明显呈现出了 N 2*p* 和 Ta 5*d* 轨道的杂化，说明 N 和 Ta 原子之间存在共价键，这从图 4 中的电荷密度图也能够观察到。由图 4 还可以



发现, 四方型和正交型 Ta_2N_3 结构中的 N 原子都没有形成 N_2 二聚体 ($1.45\text{\AA}$ in N_2H_4), 最近的 N-N 键长分别为 $2.57\text{\AA}$ 和 $2.43\text{\AA}$ 。Bader Charge 结果表面由 Ta 到 N 具有明显的电荷转移。因此, 在 Ta_2N_3 中, 存在共价-离子的 Ta-N 键, 不存在共价键 N-N。

2.3 力学性质计算

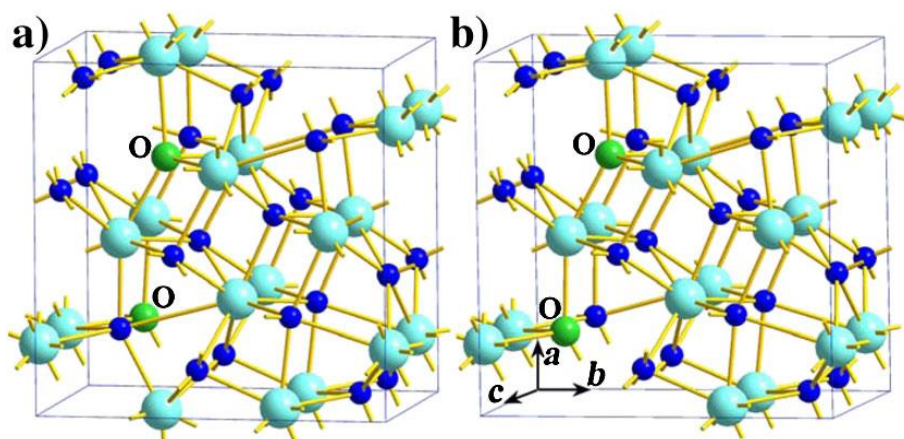


图5 $\text{Ta}_{16}\text{N}_{22}\text{O}_2\text{-I}$ 和 $\text{Ta}_{16}\text{N}_{22}\text{O}_2\text{-II}$ 两种晶体结构。绿色的为 O 原子。

实验中获得 Ta_2N_3 材料含有 3% 的 O, 因此作者采用了 **Welcome Medea Bundle** 中的 **Supercell Builder** 工具创建了 $1\times 1\times 2$ 的超晶胞 (采用 20 个原子的正交型单胞), 并用两个 O 原子取代 N 原子, 获得了两种 O 取代 N 的晶体结构 (图 5)。

接着, 作者采用 **Medea-VASP** 结合 **Medea-MT** 模块预测了正交型 Ta_2N_3 、四方型 Ta_2N_3 和两种 O 取代正交型 Ta_2N_3 共四种结构的弹性常数 $c_{ij}(\text{GPa})$ 、体模量 $B(\text{GPa})$ 、剪切模量 $G(\text{GPa})$ 、杨氏模量 $E(\text{GPa})$ 和泊松比 ν (Poisson's ratio), 见表 2。表中数据说明, 正交型 Ta_2N_3 的 c_{66} 剪切模量为负值, 在力学上并不稳定。但是当掺入少量 O 原子时, 其 c_{66} 明显增加, 使结构呈现出力学稳定性。但总体说来, 由表 2 我们发现四方型 Ta_2N_3 比两种 O 取代正交型 Ta_2N_3 具有更大的体模量和剪切模量, 因此更有可能成为硬质材料。

表 2 四种结构的各种弹性常数和模量数据

TABLE II. Single-crystal elastic constants c_{ij} (GPa) of pure and oxygen-bearing Ta_2N_3 from the present first-principles calculations. Polycrystalline bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), and Poisson's ratio ν are calculated using the Hill's approximation. EOS fitted bulk moduli B_{EOS} and its pressure derivative B'_0 are also shown.

Structure	c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{12}	c_{23}	c_{13}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	B	G	E	ν	B_{EOS}	B'_0
Ta_2N_3 -Orthorhombic	456	610	639	248	176	203	165	193	-54	327	...	...	...	323	4.45
$\text{Ta}_{16}\text{N}_{22}\text{O}_2\text{-I}$	487	531	649	230	166	193	153	188	175	315	173	438	0.269	313	4.59
$\text{Ta}_{16}\text{N}_{22}\text{O}_2\text{-II}$	481	581	646	235	170	194	153	176	147	322	167	426	0.279	319	4.37
Ta_2N_3 -Tetragonal	684	684	587	147	187	187	152	152	146	333	180	459	0.270	331	4.32

3. 总结与展望

本篇文献中, 作者对实验中新合成出来的正交型 Ta_2N_3 结构 (3% O) 和力学稳定性进行了系统地密度泛函理论研究。为了更准确的预测 Ta_2N_3 最稳定的晶体结构, 作者还采用了随机搜索方法, 确定了最稳定的四方型 Ta_2N_3 。接下来的电子结构 (态密度、电荷密度和 Bader Charge) 计算, 结果表明 Ta-N 之间存在着非常强的共价-离子键, 使这种材料都具有金属性而且呈现出非常高的硬度。最后, 作者创建了与实验中吻合的掺杂两个 O 原子的超晶胞结



构，并对比了掺杂前后的各种弹性常数和弹性模量，结果表明正交型的 Ta_2N_3 力学不稳定，但是当掺杂少量 O 原子之后，力学稳定性明显提升，所以 O 原子在稳定正交型 Ta_2N_3 结构上起到了举足轻重的作用。这篇基础的理论研究，为我们日后对硬质材料氮化物的深层次研究做出了莫大的贡献。

参考文献：（对应标准案例-12）

Chao Jiang, Zhijun Lin, Yusheng Zhao, Thermodynamic and Mechanical Stabilities of Tantalum Nitride. Physical Review Letters. 2009, 103, 185501.

使用 **MedeA** 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-VASP**
- **MedeA-MT**



- 更多 MedeA 技术资料，请关注微信公众号：源资科技 VASP

VASP&MedeA
官方公众号

源资科技——VASP&MedeA在中国的官方代理商

- 中国地区只授权一家，可提供正规授权函
- 联系邮箱support@tri-ibiotech.com

- 更多 MedeA & VASP 教学视频和培训班讲座视频，请前往源资科技 B 站空间观看
电脑端：<https://space.bilibili.com/511987491>

手机端：

**进入源资科技-B站视频空间，
观看所有教学视频！**

方法1：登录哔哩哔哩网站或APP，搜索源资科技；

方法2：长按下方二维码直接观看。

- 如需 MedeA 试用/询价：

「MedeA 试用/询价申请流程」

在本公众号回复“试用”或“询价”；

即可收到试用及询价链接文章，点击进入扫描二维码；

准确填写您的信息，工作人员将在一个工作日内与您联系。

- 更多 MedeA 模块功能及资讯，请前往：
源资科技官网：<https://www.tri-ibiotech.com/ai/1190>
MedeA 官网：www.materialsdesign.com



源资信息科技(上海)有限公司

☎ +86-21-32504385

🌐 www.tri-ibitech.com

✉ support@tri-ibitech.com

📍 上海总公司 上海市长宁区天山路18号701

📍 北京分公司 北京市顺义区安泰大街融慧园15-3

📍 重庆分公司 重庆市九龙坡区杨家坪西郊路19号2楼C252